

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/101615 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 35/02, 31/12 県 横浜市港南区 大久保 3-1-1-3 02 Kanagawa (JP). 太田 一也 (OTA, Kazuya) [JP/JP]; 〒143-0015 東京都 大田区大森西 2-2 0-8-4 01 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05432
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 3 日 (03.06.2002) (74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アピタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中林 亮 (NAKABAYASHI, Akira) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

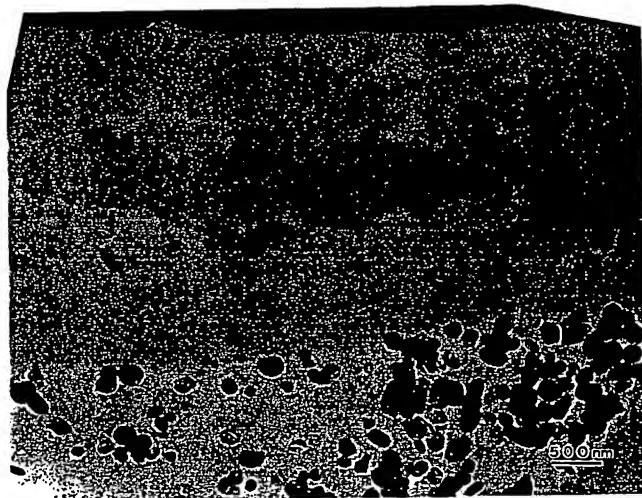
[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光触媒組成物

BEST AVAILABLE COPY

(a)



(57) Abstract: A photocatalyst composition comprising (A) modified photocatalyst particles and (B) a binder ingredient, characterized in that the modified photocatalyst particles (A) are obtained by modifying photocatalyst particles with at least one modifier compound selected from the group consisting of compounds having at least one kind of structural units selected from the group consisting of triorganosilane, monohydroxydiorganosilane, and dihydroxyorganosilane units and the binder ingredient (B) comprises a silicone having an optionally alkylated phenyl group. Also provided are a coating film formed from the photocatalyst composition, a functional composite comprising the coating film and a base coated therewith, and a molding formed from the photocatalyst composition.

[続葉有]



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

(A) 変性光触媒粒子と (B) バインダー成分を含む光触媒組成物であって、該変性光触媒粒子 (A) は、光触媒粒子を、トリオルガノシラン単位、モノオキシジオルガノシラン単位及びジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、該バインダー成分 (B) は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーンを包含することを特徴とする光触媒組成物が開示される。また、上記の光触媒組成物を用いて形成された皮膜、並びに該皮膜およびそれによって被覆された基材からなる機能性複合体、並びに上記の光触媒組成物を用いて形成された成形体が開示される。

## 明 細 書

## 光触媒組成物

## 技術分野

本発明は、光触媒組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、(A) 変性光触媒粒子と (B) バインダー成分を含む光触媒組成物であって、該変性光触媒粒子 (A) は、光触媒粒子を、トリオルガノシラン単位、モノオキシジオルガノシラン単位及びジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、該バインダー成分 (B) は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーンを包含することを特徴とする光触媒組成物に関する。酸化チタンに代表される光触媒は、光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことから、環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用が知られている。本発明の光触媒組成物を用いて、基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させると、変性光触媒は、その活性を損なうことなく、基材の表面に強固に固定化される上、形成された皮膜や、上記の皮膜によって被覆された基材が変性光触媒の作用で劣化することがない。そのうえ、上記の皮膜は、耐久性、耐汚染性、硬度等

に優れているので、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止等において極めて有用である。

また本発明は、上記の光触媒組成物を用いて形成された皮膜、並びに該皮膜およびそれによって被覆された基材からなる機能性複合体、並びに上記の光触媒組成物を用いて形成された成形体にも関する。

#### 従来技術

ある種の物質に、その物質の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップ（バンドギャップ）よりも大きなエネルギーを持つ光、即ちその物質のバンドギャップに対応する光よりも波長の短い光（励起光）を照射すると、光エネルギーによって価電子帯中の電子の励起（光励起）が起こり、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生成する。このとき、伝導帯に生成した電子の還元力および／または価電子帯に生成した正孔の酸化力を利用して、種々の化学反応を行うことができる。

即ち、上記のような物質は、励起光照射下において触媒のように用いることができる。そのため、上記のような物質は光触媒と呼ばれており、その最も代表的な例として酸化チタンが知られている。

この光触媒によって促進される化学反応の例としては、種々の有機物の酸化分解反応を挙げることができる。従って、この光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、基材の表



面に付着した種々の有機物を、光エネルギーを利用して酸化分解することができることになる。

一方、光触媒に光を照射すると、その光触媒の表面の親水性が高まることが知られている。従って、この光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、光の照射によりその基材の表面の親水性を高めることができるようになる。

近年、上記のような光触媒の特性を、環境浄化、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止を始めとする、種々の分野に応用するための研究が盛んになってきている。この場合、光触媒を種々の基材の表面に固定化するための方法が非常に重要な役割を担う。

光触媒を固定化する方法については、これまでに種々の提案がなされている。例えば、日本国特開昭60-044053号公報では、光触媒をスパッタリング法により基材の表面に薄膜状にして固定化する方法が開示されている。

それらの方法のうち特に有用な方法の1つとして、光触媒を含む組成物によって基材の表面をコーティングし、光触媒を含む皮膜を形成させることにより、光触媒を基材の表面に固定する方法が注目されている。

この方法によって光触媒の固定化を行う場合、

(1) 光触媒の活性を損なうことなく、光触媒を基材の表面に強固に固定化できること、および

(2) 形成される皮膜およびその皮膜によって被覆された基

材が、光触媒の作用で劣化しない耐久性を有することが要求される。

コーティングによって光触媒を固定化する方法については、これまでに種々の提案がなされている。

例えば、日本国特開昭 60-118236 号公報では、光触媒の前駆体、例えば有機チタネートを含有するゾルを基材の表面に塗布した後、焼成によって光触媒の前駆体をゲル化させ、光触媒に変換すると共に、生成した光触媒を基材の表面に固定化する方法が提案されている。しかしこの方法は、光触媒の微粒子状結晶を基材の表面で生成させる工程を含んでおり、この工程には高温での焼成が必要である。そのため、基材の表面積が広い場合には光触媒の固定化が困難になる、という欠点がある。

日本国特開平 6-278241 号公報 (USP 5,595,813 号に対応) では、光触媒含有ゾルを使用する (従って光触媒の微粒子状結晶の生成過程を必要としない) 方法として、水中に解膠させた酸化チタンゾルを用いて基材の表面をコーティングする方法が提案されている。しかし、酸化チタンゾルは穏和な条件下では成膜性がないため、この方法においても高温度での焼成が必要である。その上、生成する被膜は脆く容易に破壊され、光触媒が基材の表面から脱落してしまうため、光触媒が基材の表面で効果を示すようにすることができなくなる、という欠点があった。

また、光触媒を混合した樹脂塗料を用いて基材の表面をコーティングする方法も提案されている。例えば、日本国特開平 7-171408 号公報（U S P 5,547,823 号に対応）および日本国特開平 9-100437 号公報では、フッ素樹脂やシリコン樹脂等の、光触媒の作用によって分解されにくい樹脂を塗膜形成要素として含む樹脂塗料に光触媒を混合し、この樹脂塗料を用いて基材の表面をコーティングする方法が提案されている。しかしこれらの方法では、樹脂塗料に対する光触媒の分散性が悪いため、樹脂塗料が白濁してしまう。また、これらの方法によって良好な被膜を得るためには、上記の樹脂の使用量を多くする必要があるが、そのようにするとコーティングによって形成された皮膜の中に光触媒が埋没してしまい、十分な活性を示さないという欠点がある。

さらに、日本国特開平 9-314052 号公報では、樹脂塗料と、その樹脂塗料を構成する溶剤に対する濡れ性を調整した光触媒粒子を併用する方法が提案されている。即ち、まず基材の表面に樹脂塗料を塗布し、次いでその樹脂塗料が硬化する前に、樹脂塗料の上に光触媒粒子を塗布する方法が提案されている。しかしこの方法では、工程が煩雑な上、均質で透明な塗膜が得られない欠点がある。なおこの特許公報中では、さらに、工程の簡略化を目的として、溶剤に対する濡れ性を調整した光触媒粒子を樹脂塗料中に混合したものを塗布することによりコーティングを行う方法も提案されている。

しかし、溶剤に対する濡れ性を調整しただけでは、コーティングによって形成された皮膜の中への光触媒粒子の埋没を阻止することはできず、ほとんどの光触媒粒子が皮膜の中に完全に埋没してしまうので光触媒粒子が十分な活性を示さないという欠点がある。

さらに、光触媒を固定化する基材として、プラスチック成形体、フィルム、有機塗膜等の有機基材を用いた場合、上述した従来技術で得られる光触媒含有皮膜は光触媒作用により該有機基材を酸化分解し、有機基材と光触媒含有皮膜との間の界面劣化を生じ、長期にわたる耐久性を維持できないという欠点も有している。

上述した従来技術の種々の欠点を克服するための方法として、さきに、本発明者らは、表面エネルギーの低いシリコンで光触媒粒子の表面を変性した変性光触媒と、それより表面エネルギーの高いバインダーからなる光触媒組成物を提案した（国際公開 2000-30747 号公報（EP 1136125 A1 に対応））。該光触媒組成物は、光触媒粒子の濃度が有機基材と接する界面近傍では低く、皮膜表面近傍では高くなるように膜厚方向に異方分布した皮膜を形成するため、光触媒作用による有機基材との界面劣化が無く、光触媒活性が大きい光触媒皮膜を形成する。しかし、この方法においても、表面エネルギーの高いバインダーとして光触媒分解が比較的起りにくいシリコンアクリル樹脂を用いた場合においてさ

え、長期間の光触媒作用によるバインダー自体の劣化は完全には防止できず、長期の耐久性に優れた光触媒固定化部材を得ることが困難であるという技術課題を有している。

ちなみに、日本国特開平 9 - 2 2 7 8 3 1 号公報では、光触媒粒子を加水分解性基含有シラン誘導体や加水分解性基含有シロキサンオリゴマーで被覆し、光触媒粒子表面の等電点を酸性側にずらす（結果として表面エネルギーを高くすることにより優れた分散安定性を光触媒粒子に付与し、塗膜形成要素（バインダー）であるシロキサン中で長期に安定性よく保存できる光触媒コーティング組成物を提案している。しかし、この方法では光触媒粒子は塗膜中で自己傾斜する（分布の異方性を示す）ことが無く、上記課題である長期の耐久性に優れた光触媒固定化部材を得ることが困難である。

また、日本国特開 2 0 0 1 - 6 4 5 8 3 号公報では、光触媒粒子とフェニル基を含まないシリコンアクリル樹脂と水系溶媒を必須成分とする傾斜塗膜を形成する光触媒含有塗料組成物を提案している。この場合、傾斜塗膜は、シリコンアクリル樹脂中の疎水性部位であるアクリル樹脂成分が、親水性（表面エネルギーの高い）光触媒粒子と基材との間に割り込む様に配向することによって得られるため、光触媒に分解されやすいアクリル樹脂が必須となり、結果として皮膜自体の耐久性は非常に悪いものとなる。

すなわち、コーティングによって光触媒を基材の表面に固

定化する方法において、煩雑な工程を必要とせずに上記

(1)、(2)の条件を全て満足するものは未だ知られていない。

本発明の課題は、煩雑な工程を必要とせずに上記(1)、(2)の条件を全て満足する光触媒の固定化技術を提供することである。具体的には、基材と光触媒含有皮膜との間の界面劣化や光触媒含有皮膜中のバインダー成分の劣化を生じることが無く、硬度等と柔軟性(耐衝撃性)のバランスに優れ、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能及び／又は光触媒活性を発現する耐久性に優れた機能性複合体を煩雑な工程を必要とせずに得ることができる光触媒組成物を提供することである。また、水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能及び／又は光触媒活性を長期にわたり発現する成形体を、煩雑な工程を必要とせずに得ることができる光触媒成形材料を提供することである。

#### 発明の概要

このような状況下において、本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した。その結果、意外にも、(A)変性光触媒粒子と(B)バインダー成分を含む光触媒組成物であって、該変性光触媒粒子(A)は、光触媒粒子を、トリオルガノシラン単位、モノオキシジオルガノシラン単位及びジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の

構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、該バインダー成分（B）は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーンを包含することを特徴とする光触媒組成物によって上記目的を達成できることを見出した。即ち、上記の光触媒組成物を用いて、有機基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させると、有機基材と光触媒含有皮膜との間の界面劣化や光触媒含有皮膜中のバインダー成分の劣化を生じることが無く、硬度等と柔軟性（耐衝撃性）のバランスに優れ、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能及び／又は光触媒活性を発現する耐久性に優れた機能性複合体を煩雑な工程を必要とせずに行得ることができることを見出した。この知見に基づき本発明を完成した。

従って、本発明の主な目的は、有機基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させて、硬度等と柔軟性（耐衝撃性）のバランスに優れ、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性の制御能及び／又は光触媒活性を発現する耐久性に優れた機能性複合体を煩雑な工程を必要とせずに行得ることができる光触媒組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、表面への汚れの付着や曇りが効果的に防止され、且つ、耐久性に極めて優れた皮膜と成形体、及び該皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体を提供する

ことにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行なう以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

図面において：

図1は、変性処理前のTKS-251（市販の酸化チタンオルガノゾル）の粒径分布を湿式粒度分析計を使用して測定した結果を示す図である。

図2は、実施例1で上記TKS-251を変性処理して得られた変性光触媒オルガノゾル（A-1）の粒径分布を湿式粒度分析計を使用して測定した結果を示す図である。

図3（a）は、実施例1で得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-1）の断面のTEM写真である。

図3（b）は、図3（a）のイラストレーションである。

図4（a）は、実施例2で得られた光触媒含有塗膜を有するエポキシ樹脂（D-2）の断面のTEM写真である。

図4（b）は、図4（a）のイラストレーションである。

図5（a）は、図4（a）のTEM写真の一部を拡大した写真である。

図5（b）は、図5（a）のイラストレーションである。

図6（a）は、比較例1で得られた光触媒含有塗膜を有す



るエポキシ樹脂（D-3）の断面のTEM写真である。

図6（b）は、図6（a）のイラストレーションである。

#### 符号の説明

- 1 変性光触媒粒子
- 2 光触媒含有皮膜
- 3 アクリルウレタン皮膜
- 4 顔料である酸化チタン
- 5 エポキシ樹脂
- 5（b） 変性光触媒粒子相1と変性光触媒粒子を含まない  
バインダー相7との境界部分で、その拡大図を図5（b）に  
示す
- 6 包埋用エポキシ樹脂
- 7 変性光触媒粒子を含まないバインダー相
- 8 アルキル基含有シリコーン

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、（A）変性光触媒粒子と（B）バインダー成分を含む光触媒組成物であって、

該変性光触媒粒子（A）は、光触媒粒子（a）を、式（1）で表されるトリオルガノシラン単位、式（2）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、及び式（3）で表されるジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選

ばれる少なくとも1種の変性剤化合物 (b) を用いて変性処理することによって得られ、

該バインダー成分 (B) は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーン (B P) を包含し、該フェニル基含有シリコーン (B P) は下記式 (4) で表される

ことを特徴とする光触媒組成物が提供される。



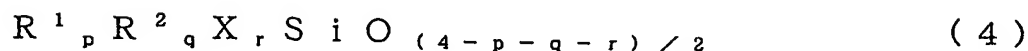
(式中、R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す)



(式中、R は式 (1) で定義した通りである)



(式中、R は式 (1) で定義した通りである)



(式中、

各  $R^1$  はフェニル基を表し、 $R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

p, q 及び r は、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、  
及び  $0 < (p + q + r) < 4$  であり、そして  $0.05 \leq p / (p + q) \leq 1$  である。）

次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的所特徴および好ましい態様を列挙する。

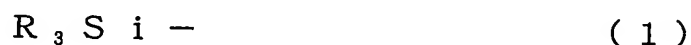
1. (A) 変性光触媒粒子と (B) バインダー成分を含む光触媒組成物であって、

該変性光触媒粒子 (A) は、光触媒粒子 (a) を、式 (1) で表されるトリオルガノシラン単位、式 (2) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、及び式 (3) で表されるジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の変性剤化合物 (b) を用いて変性処

理することによって得られ、

該バインダー成分 (B) は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーン (BP) を包含し、該フェニル基含有シリコーン (BP) は下記式 (4) で表される

ことを特徴とする光触媒組成物。



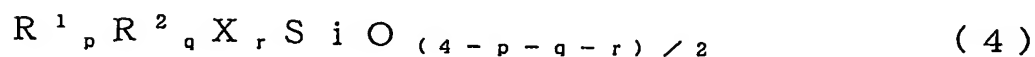
(式中、R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す)



(式中、R は式 (1) で定義した通りである)



(式中、R は式 (1) で定義した通りである)



(式中、

各  $R^1$  はフェニル基を表し、 $R^2$  は各々独立に直鎖状また

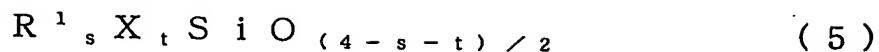
は分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

p, q 及び r は、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、  
及び  $0 < (p + q + r) < 4$  であり、そして  $0.05 \leq p / (p + q) \leq 1$  である。）

2. 該式 (1) ～ (3) のそれぞれにおいて、R が各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基を表すことを特徴とする前項 1 に記載の光触媒組成物。

3. 該フェニル基含有シリコーン (BP) が、下記式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) であることを特徴とする前項 1 又は 2 に記載の光触媒組成物。



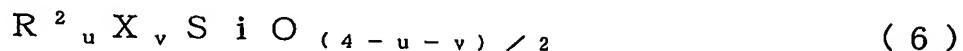
(式中、

$R^1$  はフェニル基を表し；

$X$  は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

$s$  及び  $t$  は、 $0 < s < 4$ 、 $0 \leq t < 4$  であり、そして  $0 < (s + t) < 4$  である。)

4. 該バインダー成分 (B) が、下記式 (6) で表されるアルキル基含有シリコーン (BA) を更に包含することを特徴とする前項 1 又は 2 に記載の光触媒組成物。



(式中、

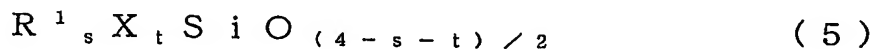
$R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

$X$  は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコ

キシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；そして

u 及び v は、 $0 < u < 4$ 、 $0 \leq v < 4$  であり、そして  $0 < (u + v) < 4$  である。）

5. 該バインダー成分 (B) が、式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) と式 (6) で表されるアルキル基含有シリコーン (BA) を包含することを特徴とする前項 1、2 又は 4 に記載の光触媒組成物。

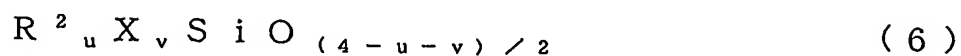


(式中、

各  $R^1$  はフェニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し、

s 及び t は、 $0 < s < 4$ 、 $0 \leq t < 4$  であり、そして  $0 < (s + t) < 4$  である。）

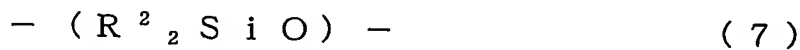


(式中、

$R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
u 及び v は、 $0 < u < 4$ 、 $0 \leq v < 4$ 、であり、そして  $0 < (u + v) < 4$  である。)

6. 該アルキル基含有シリコーン (BA) が、式 (7) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) を有することを特徴とする前項 4 又は 5 に記載の光触媒組成物。



(式中、 $R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表す。)





(式中、 $\text{R}^2$ は式(7)で定義した通りである。)

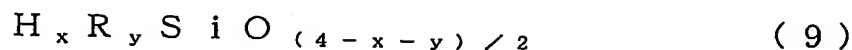
7. 該フェニル基含有シリコーン(BP1)の重量平均分子量が、標準ポリスチレンについて得られた検量線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値として、500～10,000であることを特徴とする前項3又は5に記載の光触媒組成物。

8. 該アルキル基含有シリコーン(BA)の重量平均分子量が、標準ポリスチレンについて得られた検量線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値として、500～10,000であることを特徴とする前項4又は5に記載の光触媒組成物。

9. 該変性光触媒粒子(A)の数平均粒子径が400nm以下であることを特徴とする前項1～8のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

10. 該光触媒粒子 (a) が、酸化チタン粒子であることを特徴とする前項 1～9 のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

11. 該変性剤化合物 (b) が、式 (9) で表される Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) であることを特徴とする前項 1～10 のいずれか一項に記載の光触媒組成物。



(式中、

R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1～30 個のアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1～30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～30 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、又は水酸基を表し；

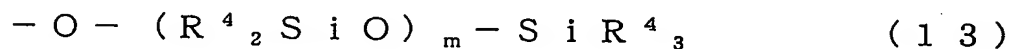
x 及び y は、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$  であり、そして  $(x + y) \leq 4$  である。)

12. 該 Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) が、式 (10) で表されるモノ Si-H 基含有ケイ素化合物、式 (11) で表される両末端 Si-H 基含有ケイ素化合物、式 (12) で表される H シリコーンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする前項 11 に記載の

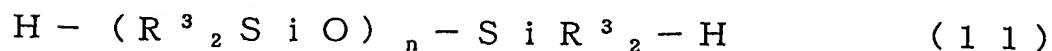
光触媒組成物。



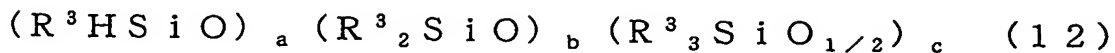
(式中、 $\text{R}^3$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式(13)で表されるシロキシ基を表す。



(式中、 $\text{R}^4$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、又はフェニル基を表し；また、 $m$ は整数であり、 $0 \leq m \leq 1000$ である。))



(式中、 $R^3$ は式(10)で定義した通りであり；  
 $n$ は整数であり、 $0 \leq n \leq 1000$ である。)



(式中、  
 $R^3$ は式(10)で定義した通りであり；  
 $a$ は1以上の整数であり、 $b$ は0以上の整数であり、 $(a + b) \leq 1000$ であり、そして $c$ は0又は2である。但し、  
 $(a + b)$ が2以上の整数であり且つ $c = 0$ の場合、式(12)の該Hシリコーンは環状シリコーンであり、 $c = 2$ の場合、式(12)の該Hシリコーンは鎖状シリコーンである。)

13. 更に樹脂を含むことを特徴とする前項1～12のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

14. 皮膜であることを特徴とする前項1～13のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

15. 変性光触媒粒子(A)の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子(A)の濃度が、該皮膜の一方の面から他方の面に向かって高くなることを特徴とする前項14に記載の

光触媒組成物。

16. 成形体であることを特徴とする前項1～13のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

17. 変性光触媒粒子(A)の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子(A)の濃度が、該成形体の内部から表面に向かって高くなることを特徴とする前項16に記載の光触媒組成物。

18. 該フェニル基含有シリコーン(BP)と該アルキル基含有シリコーン(BA)についてミクロ相分離構造を有する皮膜であることを特徴とする前項4に記載の光触媒組成物。

19. 変性光触媒粒子(A)の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子(A)の濃度が、該皮膜の一方の面から他方の面に向かって高くなることを特徴とする前項18に記載の光触媒組成物。

20. 該フェニル基含有シリコーン(BP)と該アルキル基含有シリコーン(BA)についてミクロ相分離構造を有する成形体である前項4に記載の光触媒組成物。

21. 変性光触媒粒子（A）の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子（A）の濃度が、該成形体の内部から表面に向かって高くなることを特徴とする前項20に記載の光触媒組成物。

22. 前項1～13のいずれか一項に記載の光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

23. 該皮膜が変性光触媒粒子（A）の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子（A）の濃度が、該皮膜の基材に接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする前項22に記載の機能性複合体。

24. 皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体であって、該皮膜が前項4に記載の光触媒組成物を含み、且つ、該フェニル基含有シリコーン（BP）と該アルキル基含有シリコーン（BA）についてミクロ相分離構造を有することを特徴とする機能性複合体。

25. 該皮膜が変性光触媒粒子（A）の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子（A）の濃度が、該皮膜の基材に接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする前項24に記載の機能性複合体。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる変性光触媒（A）は、光触媒粒子（a）を、後述する少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られる。

本発明において変性とは、後述する少なくとも1種の変性剤化合物（b）を、光触媒粒子（a）の表面に固定化することを意味する。上記の変性剤化合物の光触媒粒子の表面への固定化は、ファン・デル・ワールス力（物理吸着）やクーロン力または化学結合によるものと考えられる。特に、化学結合を利用した変性は、変性剤化合物と光触媒との相互作用が強く、変性剤化合物が光触媒粒子の表面に強固に固定化されるので好ましい。

本発明において使用可能な光触媒（a）の例としては、例えば  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_4$ 、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ta}_3\text{N}_5$  等、さらには  $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{V}$  から選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物（日本国特開昭62-74452号公報、日本国特開平2-172535号公報、日本国特開平7-24329号公報、日本国

特開平 8 - 8 9 7 9 9 号公報、日本国特開平 8 - 8 9 8 0 0 号公報、日本国特開平 8 - 8 9 8 0 4 号公報、日本国特開平 8 - 1 9 8 0 6 1 号公報、日本国特開平 9 - 2 4 8 4 6 5 号公報、日本国特開平 1 0 - 9 9 6 9 4 号公報、日本国特開平 1 0 - 2 4 4 1 6 5 号公報等参照) や、窒素ドーパ酸化チタン (日本国特開 2 0 0 1 - 2 7 8 6 2 5 号公報 (US 20020012628A 1 と EP 1138634A 1 に対応)、日本国特開 2 0 0 1 - 2 7 8 6 2 7 号公報、日本国特開 2 0 0 1 - 3 3 5 3 2 1 号公報 (US 20010056037A 1 と EP 1160202A 1 に対応)、日本国特開 2 0 0 2 - 0 2 9 7 5 0 号公報、日本国特開 2 0 0 1 - 2 0 7 0 8 2 号公報等参照) や、酸素欠陥型の酸化チタン (日本国特開 2 0 0 1 - 2 1 2 4 5 7 号公報 (EP 1125636 に対応) 参照) の如き、可視光応答型酸化チタン光触媒も好適に使用することができる。また、 $TaON$ 、 $LaTiO_2N$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $LaTaON_2$ 、 $CaTaO_2N$  等のオキシナイトライド化合物や  $Sm_2Ti_2S_2O_7$  等のオキシサルファイド化合物は可視光による光触媒活性が大きく、好適に使用することができる。

更に、これらの光触媒に、 $Pt$ 、 $Rh$ 、 $Ru$ 、 $Nb$ 、 $Cu$ 、 $Sn$ 、 $Ni$ 、 $Fe$  などの金属及び／又はこれらの酸化物を添加あるいは固定化したものや、多孔質リン酸カルシウム等で被覆された光触媒 (日本国特開平 1 0 - 2 4 4 1 6 6 号公報 (US P 6,180,648B 1 号に対応) 参照) 等を使用すること



もできる。

これらの光触媒のうち、酸化チタンは無毒であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3つの結晶形が知られているが、これらのうちのいずれを使用してもよい。

上記光触媒の結晶粒子径（1次粒子径）は1～400nmであることが好ましく、より好ましくは1～50nmの光触媒が好適に選択される。

本発明においては、用いる光触媒の性状が、変性光触媒（A）の分散安定性、成膜性、及び種々の機能の発現にとって重要な因子となる。本発明に使用される光触媒としては、1次粒子と2次粒子との混合物の数平均粒子径が400nm以下の光触媒が変性後の光触媒の表面特性を有効に利用できるように望ましい。特に数平均粒子径が100nm以下の光触媒を使用した場合、生成する変性光触媒（A）と後述するバインダー成分（B）からなる光触媒組成物からは透明性に優れた皮膜を得ることができるため非常に好ましい。より好ましくは80nm以下3nm以上、さらに好ましくは50nm以下3nm以上の光触媒が好適に選択される。

これらの光触媒としては、以下の理由から、光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用することが好ましい。一般に微細な粒子からなる粉体は、単結晶粒子（一次粒子）が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多いが、

一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、それから生成する変性光触媒は分散安定性、成膜性等に優れるばかりか、種々の機能を有効に発現するので好ましく使用することができる。本発明に用いる光触媒ゾルとは、光触媒粒子が水及び／又は有機溶媒中に固形分の重量％が0.01～70重量％、好ましくは0.1～50重量％で一次粒子及び／または二次粒子として分散されたものである。

本発明に於いて「固形分の重量％」とは、分散液や懸濁液を空气中で約120℃で2時間以上加熱した後に残る不揮発成分重量の、加熱前の重量に対する割合を意味する。

上記光触媒ゾルに使用される上記有機溶媒としては、例えばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等が挙

げられる。これらの溶媒は単独で又は組み合わせて用いられる。

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されていることを意味する。）かかるゾルの調整は公知であり、容易に製造できる（日本国特開昭63-17221号公報、日本国特開平7-819号公報（EP 581216B1に対応）、日本国特開平9-165218号公報（USP 5,840,111号に対応）、日本国特開平11-43327号公報（USP 6,340,711B1号とEP 826633B1に対応）等参照）。例えば、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させ水熱処理等を行うことにより酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたものや、酸やアルカリを使用せず、必要に応じてポリアクリル酸ソーダなどの分散安定剤を使用し、強力なせん断力の下で水中に分散させたゾルも用いることができる。さらに、pHが中性付近の水溶液中においても

分散安定性に優れる、粒子表面がペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンゾルも日本国特開平10-67516号公報で提案された方法によって容易に得ることができる。

上述した酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。（例えば、日本国石原産業株式会社製「STS-02」、日本国田中転写株式会社製「TO-240」等）

上記酸化チタンヒドロゾル中の固形分は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以下0.1重量%以上である。このようなヒドロゾルの粘度（20℃）は比較的低い。本発明においては、ヒドロゾルの粘度は、 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \sim 2000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度の範囲にあればよい。好ましくは $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \sim 1000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \sim 500 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。

また、例えば酸化セリウムゾル（日本国特開平8-59235号公報参照）やTi、Nb、Ta、Vよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物のゾル（日本国特開平9-25123号公報、日本国特開平9-67124号公報（USP 5,863,514号に対応）、日本国特開平9-227122号公報、日本国特開平9-227123号公報、日本国特開平10-259023号公報等参照）等、様々な光触媒ゾルの製造方法についても酸化チタンゾルと同様に知られている。

また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に光触媒粒子が分散された光触媒オルガノゾルは、例えば上記光触媒ヒドロゾルをポリエチレングリコール類の如き相間移動活性を有する化合物（異なる第1の相と第2相との界面に第3の相を形成し、第1の相、第2の相、第3の相を相互に溶解及び／又は可溶化する化合物）で処理し有機溶媒で希釈したり

（日本国特開平10-167727号公報）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤で水に不溶性の有機溶剤中に分散移行させてゾルを調整する方法（日本国特開昭58-29863号公報）やブチルセロソルブ等の水より高沸点のアルコール類を上記光触媒ヒドロゾルに添加した後、水を（減圧）蒸留等によって除去する方法等により得ることができる。また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が分散された酸化チタンオルガノゾルは市販されている（例えば、日本国テイカ株式会社製「TKS-251」）。ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、分散媒中に有機溶媒が80%程度以上含有されていることを意味する。

本発明において用いられる少なくとも1種の変性剤化合物（b）は、下記式（1）で表されるトリオルガノシラン単位、下記式（2）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、及び下記式（3）で表されるジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化

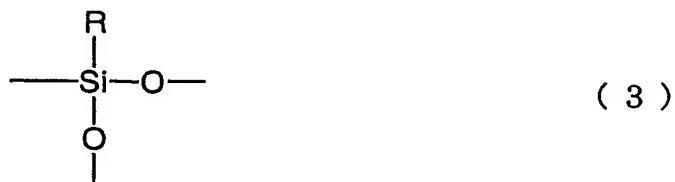
合物類よりなる群から選ばれる。



(式中、Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は水酸基を表す)



(式中、Rは式(1)で定義した通りである)



(式中、Rは式(1)で定義した通りである)

上述した構造単位を有する変性剤化合物(b)で光触媒粒子表面が変性処理された変性光触媒(A)は、その粒子表面の表面エネルギーが非常に小さくなる。

本発明において、光触媒(a)の変性剤化合物(b)による変性処理は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、前述した光触媒(a)と、同じく前述した変

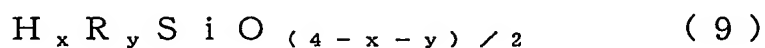
性剤化合物 (b) を重量比 (a) / (b) = 1 / 99 ~ 99 . 9 / 0 . 1、好ましくは (a) / (b) = 10 / 90 ~ 99 / 1 の割合で混合し、0 ~ 200℃、好ましくは 10 ~ 80℃にて加熱したり、(減圧) 蒸留等により該混合物の溶媒組成を変化させる等の操作をすることにより行なうことができる。

上記変性処理を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

本発明の変性光触媒 (A) を得るのに使用される上記変性剤化合物 (b) としては、例えば Si-H 基、加水分解性シリル基 (アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基、アセトキシシリル基、アミノキシシリル基等)、エポキシ基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水

物基等の光触媒粒子（a）と反応性を有する官能基を有するケイ素化合物や、例えばポリオキシアルキレン基等の光触媒粒子（a）とファン・デル・ワールスカ、クーロン力等により相互作用する構造を有するケイ素化合物等を挙げることができる。

本発明において、上記変性剤化合物（b）として、式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）を用いると、非常に効率よく光触媒粒子表面を変性することができるため好ましい。



（式中、

Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は水酸基を表し；

x及びyは、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$ であり、そして $(x + y) \leq 4$ である。）

本発明において、光触媒（a）の上記式（9）で表される



S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) による変性処理は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒 (a) と該 S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) を重量比 (a) / (b 1) = 1 / 99 ~ 99.9 / 0.1、好ましくは (a) / (b 1) = 10 / 90 ~ 99 / 1 の割合で 0 ~ 200℃にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒 (a) として光触媒ゾルを用いた場合、その数平均粒子径の増加が観察される。また、例えば光触媒 (a) として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、T i - O H 基の減少が I R スペクトルにおける 3630 ~ 3640 c m<sup>-1</sup> の吸収の減少として観測される。

これらのことより、変性剤化合物 (b) として上記式 (9) で表される S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) を選択した場合は、本発明の変性光触媒 (A) は、S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) と光触媒 (a) との単なる混合物ではなく、両者の間には化学反応を伴う何らかの相互作用を生じていることが予測できるため非常に好ましい。実際、この様にして得られた変性光触媒 (A) は、有機溶媒に対する分散安定性や化学的安定性、耐久性等等において非常に優れたものとなっている。

本発明において、光触媒 (a) の上記式 (9) で表される S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) による変性処理は、S

i-H基に対する脱水素縮合触媒を使用して0～150℃で実施することもできる。

この場合、あらかじめ光還元法等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒(a)に固定し、上記Si-H基含有ケイ素化合物(b1)で変性処理しても良いし、脱水素縮合触媒の存在下に上記Si-H基含有化合物ケイ素(b1)で光触媒(a)を変性処理しても良い。

ここでSi-H基に対する脱水素縮合触媒とは、Si-H基と光触媒表面に存在する水酸基(酸化チタンの場合はTi-OH基)やチオール基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒を使用することにより穏和な条件で光触媒表面を変性することが可能となる。この際、脱水素縮合触媒は、光触媒100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは1～5重量部添加する。

該脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。

ここで、上記白金の化合物としては、例えば塩化白金(Ⅱ)、テトラクロロ白金酸(Ⅱ)、塩化白金(Ⅳ)、ヘキ

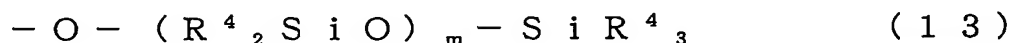
サクロロ白金酸（Ⅳ）、ヘキサクロロ白金（Ⅳ）アンモニウム、ヘキサクロロ白金（Ⅳ）カリウム、水酸化白金（Ⅱ）、二酸化白金（Ⅳ）、ジクロロージシクロペンタジエニル白金（Ⅱ）、白金ービニルシロキサン錯体、白金ーホスフィン錯体、白金ーオレフィン錯体等を使用することができる。

本発明において変性剤化合物として好適に用いることのできる上記式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）において、Si-H基は光触媒を穏和な条件で選択性良く変性するための必須の官能基である。これに対し、加水分解性基は、同様に光触媒の変性に利用することもできるが、副反応が多く、得られる変性光触媒の安定性を悪くするため、その含有量は少ない方が好ましい。

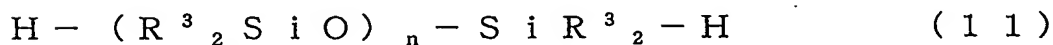
本発明に変性剤化合物として好適に使用できる上記式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）の例としては、例えば式（10）で表されるモノSi-H基含有ケイ素化合物、式（11）で表される両末端Si-H基含有ケイ素化合物、式（12）で表されるHシリコーンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の、加水分解性シリル基を有さないSi-H基含有ケイ素化合物を挙げることができる。



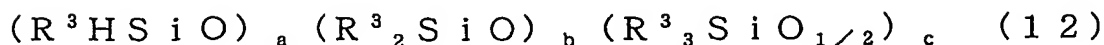
(式中、 $R^3$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式(13)で表されるシロキシ基を表す。



(式中、 $R^4$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基、又はフェニル基を表し；また、 $m$ は整数であり、 $0 \leq m \leq 1000$ である。))



(式中、 $R^3$ は式(10)で定義した通りであり；  
 $n$ は整数であり、 $0 \leq n \leq 1000$ である。)



(式中、

$R^3$  は式 (10) で定義した通りであり；

$a$  は 1 以上の整数であり、 $b$  は 0 以上の整数であり、 $(a + b) \leq 10000$  であり、そして  $c$  は 0 又は 2 である。

但し、 $(a + b)$  が 2 以上の整数であり且つ  $c = 0$  の場合、式 (12) の該 H シリコーンは環状シリコーンであり、 $c = 2$  の場合、式 (12) の該 H シリコーンは鎖状シリコーンである。)

本発明において、上記式 (10) で表されるモノ Si-H 基含有ケイ素化合物の具体例としては、例えばビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)エチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ) $n$ -プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ) $i$ -プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ) $n$ -ブチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ) $n$ -ヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)シクロヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)フェニルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)エチルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(トリエチルシロキシ)シラン、ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 6, 6-ノナメチルテトラシロキサン、トリメチルシラ

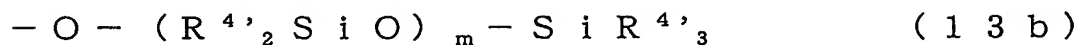
ン、エチルジメチルシラン、メチルジエチルシラン、トリエチルシラン、フェニルジメチルシラン、ジフェニルメチルシラン、シクロヘキシルジメチルシラン、*t*-ブチルジメチルシラン、ジ-*t*-ブチルメチルシラン、*n*-オクタデシルジメチルシラン、トリ-*n*-プロピルシラン、トリ-*i*-プロピルシラン、トリ-*i*-ブチルシラン、トリ-*n*-ヘキシルシラン、トリフェニルシラン、アリルジメチルシラン、1-アリル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、クロロメチルジメチルシラン、7-オクテニルジメチルシラン等を挙げる事ができる。

これらのモノSi-H基含有ケイ素化合物の中で、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性（脱水素縮合反応）の良さや表面エネルギーの低さから、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、トリス（トリメチルシロキシ）シラン、ペンタメチルジシロキサン等の分子中にシロキシ基を有し、フェニル基を有さない下式（14）で表されるものが好ましい。



（式中、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～3

0 個のアルケニル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、もしくは式 (13b) で表されるシロキシ基を表し、但し R<sup>5</sup> の中の少なくとも 1 つは式 (13b) で表されるシロキシ基である。

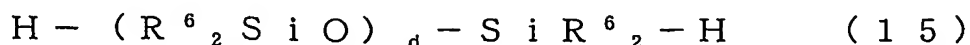


(式中、R<sup>4'</sup>はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基を表す。また、m は整数であり、0 ≤ m ≤ 1000 である。))

本発明において、上記式 (11) で表される両末端 Si-H 基含有ケイ素化合物の具体例としては、例えば 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン等の数平均分子量 50000 以下の H 末端ポリジメチルシロキサン類や、1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタエチルテトラシロキサン等の数平均分子量 50000 以下の H 末端ポリジエチルシロキサン類や、1, 1, 3,

3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルテトラシロキサン等の数平均分子量50000以下のH末端ポリジフェニルシロキサン類や、1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチル-ジシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニル-トリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニル-テトラシロキサン等の数平均分子量50000以下のH末端ポリフェニルメチルシロキサン類や、ジメチルシラン、エチルメチルシラン、ジエチルシラン、フェニルメチルシラン、ジフェニルシラン、シクロヘキシルメチルシラン、t-ブチルメチルシラン、ジ-t-ブチルシラン、n-オクタデシルメチルシラン、アリルメチルシラン等を例示することができる。

これらの中で、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性（脱水素縮合反応）の良さや表面エネルギーの低さから、数平均分子量が10000以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下のH末端ポリジアルキルシロキサン（式（15））が両末端Si-H基含有ケイ素化合物として好適に使用できる。





(式中、 $R^6$ はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基を表し、 $d$ は0以上の整数である。)

本発明に用いる上記式(12)で表されるHシリコーンとしては、光触媒の変性処理時における分散安定性(光触媒粒子の凝集の防止)の点より、数平均分子量が5000以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下のHシリコーンが好適に使用できる。

本発明において、上述した構造単位を有する変性剤化合物(b)で光触媒粒子表面を変性処理して得られる変性光触媒粒子(A)が後述する自己傾斜性を有するためには、本発明の光触媒組成物に用いるバインダー成分(B)の必須成分である表面エネルギーの高いフェニル基含有シリコーン(BP)よりも、変性光触媒粒子(A)が低い表面エネルギーを有する必要がある。この際、該変性光触媒粒子(A)を得るのに用いる変性剤化合物(b)としては、表面エネルギーの高いフェニル基や水酸基を有さない構造のものが好ましい。従って、例えば、変性剤化合物(b)が有し得る構造単位を表す該式(1)～(3)のそれぞれにおいて、 $R$ が各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭

素数 2 ～ 30 のアルケニル基、又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基を表すことが好ましい。

また、本発明の変性光触媒（A）の好ましい形態は、変性光触媒の一次粒子と二次粒子との混合物の数平均粒子径が 400 nm 以下、さらに好ましくは 1 nm 以上 100 nm 以下、特に好ましくは 5 nm 以上 80 nm 以下である、ゾルの状態であることが好ましい。

また、特に数平均粒子径が 100 nm 以下の変性光触媒ゾルを本発明の光触媒組成物に用いると、変性光触媒粒子の濃度が有機基材と接する界面近傍では低く、皮膜表面近傍では高くなるように膜厚方向に異方分布した皮膜を形成するのに有利となり、光触媒作用による有機基材との界面劣化が無く、光触媒活性が大きい光触媒含有皮膜を形成するため非常に好ましい。この様な変性光触媒ゾルは、上記変性剤化合物

（b）で変性処理をする光触媒として前述した光触媒ゾルを用いることにより得ることができる。

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、多くの場合一次粒子径（結晶子径）であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

本発明における光触媒組成物は、上述した変性光触媒（A）と、下記式（4）で表されるフェニル基含有シリコーン（BP）を包含するバインダー成分（B）とを含んでなる。

$$R^1_p R^2_q X_r SiO_{(4-p-q-r)/2} \quad (4)$$

(式中、

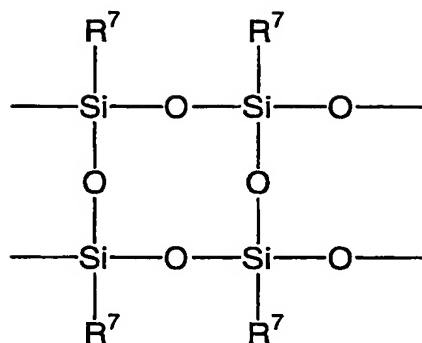
各  $R^1$  はフェニル基を表し、 $R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

$X$  は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

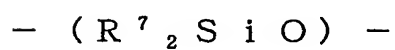
$p$ 、 $q$  及び  $r$  は、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、  
及び  $0 < (p + q + r) < 4$  であり、そして  $0.05 \leq p / (p + q) \leq 1$  である。)

光触媒組成物における変性光触媒 (A) とバインダー成分 (B) の重量比は、 $(A) / (B) = 0.1 / 99.9 \sim 99 / 1$ 、好ましくは  $(A) / (B) = 1 / 99 \sim 90 / 10$  である。

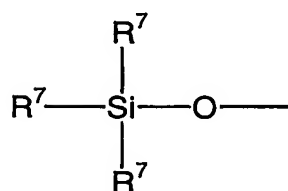
上記式 (4) で示されるフェニル基含有シリコーン (B P) としては、例えば一般式 (16)、(17)、(18) 及び (19) で表されるシロキサン結合の少なくとも 1 種の構造を含むシリコーンを挙げる事ができる。



( 1 6 )

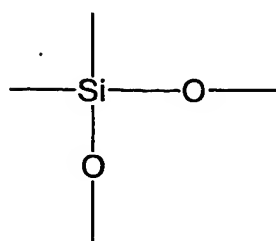


( 1 7 )



( 1 8 )

(式中、 $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に、フェニル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、又は炭素数5～20のシクロアルキル基を表す。)



( 1 9 )

上述した構造を含むシリコーンは、例えば一般式  $\text{R}^7 \text{Si}$

$X_3$  (式中、 $R^7$ は、フェニル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、又は炭素数5～20のシクロアルキル基を表す。各 $X$ は、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子より群から選ばれる一つの反応性基を表す。以下同様。)で表される3官能シラン誘導体及び／又は一般式 $R^7_2SiX_2$ で表される2官能シラン誘導体及び／又は一般式 $S_iX_4$ で表される4官能シラン誘導体を部分的に加水分解・縮重合させ、必要により一般式 $R^7_3SiX$ で表される1官能シラン誘導体及び／又はアルコール類によって末端停止させることにより調製できる。この様にして得られるシラン誘導体モノマーの部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、100～100,000、好ましくは400～50,000である。

本発明においてバインダー成分(B)として用いられるシリコーンの製造方法については、例えば、「ゾルーゲル法の科学」(作花済夫著;日本国、アグネス承風社発行(1988年))を参照できる。

これらの中で、上記平均組成式(4)で示されるフェニル基含有シリコーン(BP)として上記式(16)で表されるラダー構造を10モル%以上、好ましくは40モル%以上含むものを選択すると、本発明の光触媒組成物から形成される

塗膜は、硬度、耐熱性、耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の点で非常に優れたものとなるため好ましい。特に、上記ラダー構造としてフェニルラダー構造〔式（16）における $R^7$ が全てフェニル基のもの〕を有するものは上述した皮膜物性が非常に向上するため好ましい。このようなラダー構造は、例えば赤外線吸収スペクトルにおける $1040\text{ cm}^{-1}$ と $1160\text{ cm}^{-1}$ 付近の2本のシロキサン結合に由来する吸収の存在により同定する事ができる。

（J.F. Brown, Jr., et al.: J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960) 参照。）

本発明に用いる上記式（4）で表されるフェニル基含有シリコーン（BP）は、 $\text{Ph}-\text{Si}$ 結合（Ph：フェニル基）を有することが必須である。

すなわち、本発明の光触媒組成物において、表面エネルギーの非常に小さい構造（式（1）～（3））を有する変性剤化合物（b）で変性処理されている変性光触媒（A）のバインダーとして、該変性光触媒（A）より表面エネルギーが高いフェニル基含有シリコーン（BP）を含むバインダー成分（B）を用いることにより、本発明の光触媒組成物は、変性光触媒（A）の分布について自己傾斜性を有することが可能となる。ここで「自己傾斜性」とは、光触媒組成物から皮膜や成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒（A）が、皮膜や成形体が接する界面の性状（特に親水／疎

水性) に対応して、変性光触媒 (A) の濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを意味する。

この様な表面エネルギーの高いフェニル基含有シリコーン (B P) による自己傾斜性の発現効果は、フェニル基 ( $R^1$ ) を、フェニル基 ( $R^1$ ) と  $R^2$  ( $R^2$  各々独立には直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基を表す。) の合計 { 以下 ( $R^1 + R^2$ ) と表す。} に対し 5 モル % 以上有する上記式 (4) で示されるフェニル基含有シリコーン (B P) を用いることによって発揮することができる。

また、上述した自己傾斜性の発現効果は、フェニル基 ( $R^1$ ) の ( $R^1 + R^2$ ) に対する割合が増えるに従い増大する。よって、本発明の光触媒組成物に使用するバインダー成分 (B) のフェニル基含有シリコーン (B P) としてより好ましいものは、( $R^1 + R^2$ ) に対するフェニル基 ( $R^1$ ) の割合が 10 モル % 以上、さらに好ましくは 20 モル % 以上、さらに好ましくは 50 モル % 以上のものである。

また、該フェニル基含有シリコーン (B P) は有機樹脂等の有機基材に対する密着性が良好であり、その骨格を成すシロキサン結合 ( $-O-Si-$ ) は光触媒作用による酸化分解がおこらないため、本発明の光触媒組成物を基材上にコーティングして得られる機能性複合体や本発明の光触媒組成物が

ら得られる成形体は、非常に耐候性に優れたものになる。

本発明の光触媒組成物において、バインダー成分（B）に使用するフェニル基含有シリコーン（BP）として、上述した効果を発揮するより好ましいものは、下記式（5）で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン（BP1）である。



（式中、

$R^1$  はフェニル基を表し；

$X$  は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；

そして

$s$  及び  $t$  は、 $0 < s < 4$ 、 $0 \leq t < 4$  であり、そして  $0 < (s + t) < 4$  である。）

また、バインダー成分（B）が、下記式（6）で表されるアルキル基含有シリコーン（BA）を更に包含すると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、成膜性、硬度、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性等の点で優れたものとなるため好ましい。



$$R^2_u X_v SiO_{(4-u-v)/2} \quad (6)$$

(式中、

$R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

$X$  は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；そして

$u$  及び  $v$  は、 $0 < u < 4$ 、 $0 \leq v < 4$  であり、そして  $0 < (u + v) < 4$  である。)

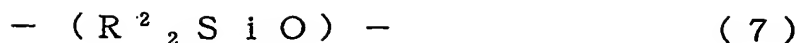
また、バインダー成分 (B) として、上記式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) と上記式 (6) で表されるアルキル基含有シリコーン (BA) とを、重量比 (BP1) / (BA) = 5 / 95 ～ 95 / 5、好ましくは (BP1) / (BA) = 30 / 70 ～ 90 / 10 で混合したものを用いると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) とアルキル基含有シリコーン (BA) がミクロ相分離したバインダー中に変性光触媒粒子 (A) が分散した構造となり、長期の耐候性に優れたものとなるため好ましい。

この際、上記フェニル基含有シリコーン（BP1）及び上記アルキル基含有シリコーン（BA）の各々の、GPCで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、100～10,000、好ましくは500～6,000、さらに好ましくは700～4,000であるものを使用すると、上述したバインダー成分（B）のミクロ相分離構造がより顕著となる。

ここで、フェニル基含有シリコーン（BP1）とアルキル基含有シリコーン（BA）のミクロ相分離とは、各々のシリコーンが $1\text{ nm}^3 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}^3$ 、好ましくは $10\text{ nm}^3 \sim 0.1\text{ }\mu\text{ m}^3$ 、さらに好ましくは $10\text{ nm}^3 \sim 0.001\text{ }\mu\text{ m}^3$ の大きさのドメインを形成して相分離することをいう。

さらに、上記フェニル基含有シリコーン（BP1）と混合する上記アルキル基含有シリコーン（BA）として、式

（7）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位（D）と式（8）で表されるジオキシオルガノシラン単位（T）を、モル比（D）／（T）＝100／0～5／95、好ましくは90／10～10／90の割合で有する構造のものを用いると、フェニル基含有シリコーン（BP1）とアルキル基含有シリコーン（BA）のミクロ相分離構造に由来する応力緩和作用が増加し、本発明の光触媒組成物から生成する皮膜の耐クラック性が向上する結果、耐候性が非常に優れたものとなる。



(式中、 $R^2$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基を表す。)



(式中、 $R^2$ は式(7)で定義した通りである。)

本発明の光触媒組成物に使用する前述したバインダー成分(B)は、溶剤に溶けたタイプ、溶媒に分散したタイプ、溶媒と混合されていないタイプ(液体、固体)のいずれであっても良い。

本発明の光触媒組成物において上記式(4)で示されるフェニル基含有シリコーン(BP)は、反応性を有する基(式(4)中のX)を有しても、有さなくても良いが、反応性を有する基(式(4)中のX)を有する(即ち、式(4)において $0 < r$ )と、本発明の光触媒組成物から得られる皮膜や成形体は、硬度や耐熱性、耐薬品性、耐久性等に優れたもの

となるため好ましい。また、同様の理由から、式（５）において  $0 < t$ 、式（６）において  $0 < v$  が好ましい。

本発明の光触媒組成物において上記式（４）で示されるフェニル基含有シリコーン（ＢＰ）が反応性を有する基（式（４）中のＸ）として、水酸基及び／又は加水分解性基を有する場合、従来公知の加水分解触媒や硬化触媒を、フェニル基含有シリコーン（ＢＰ）に 0.01～20重量％、好ましくは 0.1～5重量％の割合で添加することができる。

該加水分解触媒としては、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性あるいは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂などの固体酸などが好ましい。また、加水分解触媒の量は、ケイ素原子上の加水分解性基 1 モルに対して 0.001～5 モルの範囲内であることが好ましい。

また上記硬化触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのごとき塩基性化合物類；トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランのごときアミン化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネートのようなチ

タン化合物；アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウムのようなアルミニウム化合物；錫アセチルアセトナート、ジブチル錫オクチレート、ジブチル錫ジラウレートのような錫化合物；コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートのごとき含金属化合物類；リン酸、硝酸、フタル酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸のごとき酸性化合物類などが挙げられる。

本発明の光触媒組成物において上記式（４）で示されるフェニル基含有シリコーン（BP）がSi-H基を有する場合、多官能アルケニル化合物のごとき架橋剤を、Si-H基に対しアルケニル基が0.01～2当量、好ましくは0.1～1当量となるように添加することが好ましい。該多官能アルケニル化合物としては、アルケニル基を有しSi-H基と反応して硬化を促進するものであれば何でもよいが、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などの炭素数2～30の1価不飽和炭化水素基を有するアルケニル基含有シリコーンが一般に用いられている。

また、Si-H基と該多官能アルケニル化合物の反応を促進する目的で、触媒をフェニル基含有シリコーン（BP）と多官能アルケニル化合物の総量に対して1～10000ppm、好ましくは1～1000ppmの割合で添加しても良い。該触媒としては白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、

パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金（I I）、テトラクロロ白金酸（I I）、塩化白金（I V）、ヘキサクロロ白金酸（I V）、ヘキサクロロ白金（I V）アンモニウム、ヘキサクロロ白金（I V）カリウム、水酸化白金（I I）、二酸化白金（I V）、ジクロロージシクロペンタジエニル白金（I I）、白金ービニルシロキサン錯体、白金ーホスフィン錯体、白金ーオレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム（I I）、塩化テトラアンミンパラジウム（I I）酸アンモニウム、酸化パラジウム（I I）等が挙げられる。該白金族触媒は Si-H 基含有シリコンと多官能アルケニル化合物の合計量に対し白金族金属の量で通常 5 ~ 1000 ppm の範囲内で使用されるが、これは反応性、経済性及び所望の硬化速度等に応じて増減させることができる。また、所望により白金族触媒の活性を抑制し、ポットライフを延長させる目的で、各種の有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物などの活性抑制剤を添加してもよい。

また、本発明の光触媒組成物には、所望に応じて樹脂（E）を、変性光触媒（A）に対し、重量比（A）／（E）＝0.1／99.9～99／1、好ましくは（A）／

(E) = 1 / 99 ~ 90 / 10 で添加することもできる。

本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂 (E) としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。また、その形態については、無溶媒の状態（ペレット、粉体、液体等）であっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はない。

上記合成樹脂としては、熱可塑性樹脂と硬化性樹脂（熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、湿気硬化性樹脂等）の使用が可能であり、例えばアクリル樹脂、メタクリル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン-アクリル樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。

また、上記天然高分子としては、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、天然ゴム等のイソプレン系樹脂、カゼイン等のタンパク質系樹脂やでんぷん等を挙げることができる。

本発明に使用する樹脂として、水酸基及び／又は炭素数 1

～20のアルコキシ基、エノキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの加水分解性基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖の末端及び／又は側鎖に有する重合体は、光触媒に対し比較的難分解性を示すため、好ましく用いることができる。

また、本発明の光触媒組成物には皮膜の硬度や耐擦傷性、親水性を向上させる目的でシリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、希土類酸化物等の金属酸化物微粒子を粉末あるいはゾルの状態で添加しても良い。ただしこれら金属酸化物微粒子は、本発明におけるバインダー成分（B）の様なバインダーとしての能力はなく、光触媒と同様に皮膜や成形体の柔軟性（耐屈曲性、耐衝撃性）を低下させる。よって、該金属酸化物の添加量は、光触媒組成物から形成される皮膜中において変性光触媒（A）と金属酸化物の総重量が50重量％以下とすることが好ましい。

本発明の光触媒組成物は、無溶媒の状態（液体、固体）であっても溶媒に分散あるいは懸濁した状態であっても良く、特に制限はない。

本発明の光触媒組成物を分散又は懸濁させるのに用いる溶媒としては、例えば水やエチレングリコール、ブチルセロソルブ、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、トルエンや



キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は組み合わせて用いられる。

本発明の光触媒組成物をコーティング剤として用いる場合は、該光触媒組成物は、溶媒中に分散又は懸濁した状態であることが好ましい。この際、該光触媒組成物と溶媒の量比は、得られる分散液又は懸濁液中の固形分（該光触媒組成物）の量として、一般に0.01～95重量%、好ましくは0.1～70重量%である。

光触媒組成物の分散液又は懸濁液を調製する方法としては、例えば、以下の①～④の方法を挙げることができる。

① 上記溶媒に分散または懸濁した変性光触媒（A）と、同じく上記溶媒に分散または懸濁したバインダー成分（B）を混合する方法。

② 上記溶媒に分散または懸濁した変性光触媒（A）をバインダー成分（B）と混合する方法。

③上記溶媒に分散または懸濁したバインダー成分（B）を変性光触媒（A）と混合する方法。

④変性光触媒（A）とバインダー成分（B）の混合物を上記溶媒と混合する方法。

上記のうち、①と②の方法が、変性光触媒（A）の分散性に優れたコーティング剤を得ることができるため好ましい。

本発明の光触媒組成物をコーティング剤として用いる場合は、変性光触媒（A）とバインダー成分（B）、及び所望に応じて溶媒を含有するものを用いることができるが、更に樹脂塗料（E1）を、変性光触媒（A）に対して重量比（A）／（E）＝1／99～99／1、好ましくは（A）／

（E）＝10／90～90／10で含むものを使用してもよい。該樹脂塗料としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。樹脂塗料の例としては、油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を挙げることができる。変性光触媒（A）とバインダー成分（B）と溶媒、及び樹脂塗料の混合方法としては、いかなる方法で実施しても良いが、変性光触媒（A）の分散性を損なわない方法（例えば変性光触媒ゾルを用いる方法）が好ましい。また、所望に応じてボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、ジェットミル、三本ロール、ニーダー等、通常、塗料の調整に用いられている

混合機を用いて均質に混合することもできる。

また、本発明の光触媒組成物には、必要により通常、塗料に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

本発明の変性光触媒（A）は、光触媒粒子表面が表面エネルギーの非常に小さい構造を有する変性剤化合物（b）で変性処理されているため、該変性光触媒（A）と、フェニル基含有シリコン（BP）を包含するバインダー成分（B）とからなる本発明の光触媒組成物は、変性光触媒（A）の分布について自己傾斜性を有することが可能となる。ここで自己傾斜性とは、光触媒組成物から皮膜や成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒（A）が、皮膜や成形体が接する界面の性状（特に親水／疎水性）に対応して、変性光触媒（A）の濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを意味する。

この場合、接した面に性状（親水／疎水性）の差があれば、その差に対応して濃度勾配が生じ、また、当該皮膜や成形体の内部と該界面の間で濃度勾配が生じる。

例えば、上記自己傾斜性の光触媒組成物を基材上に塗布成膜した場合、変性光触媒（A）が基材のない側の界面（例えば外気）と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚

方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を得ることが可能となる。この際、全皮膜中の変性光触媒含有量（濃度）100に対し、基材のない側の界面と接する表面側近傍の相対濃度が120以上で光触媒能力や親水化能力の向上効果が認められる。該（基材のない側の界面と接する）表面側近傍の相対濃度は好ましくは150以上、より好ましくは200以上であることがよい。また、基材側界面近傍の相対濃度が80以下であると界面劣化防止効果が認められる。該基材側界面近傍の相対濃度は好ましくは50以下、より好ましくは10以下であると良い。

本発明の光触媒組成物の自己傾斜性が非常に高い場合（即ち、上記のように全皮膜中の変性光触媒含有量（濃度）100に対し、基材のない側の界面と接する表面側近傍の相対濃度が好ましくは150以上、より好ましくは200以上である場合）、該光触媒組成物において変性光触媒（A）とバインダー成分（B）の重量比が、 $(A)/(B) = 0.1/99.9 \sim 40/60$ 、さらには $(A)/(B) = 0.1/99.9 \sim 30/70$ という変性光触媒の含有量が非常に少ない範囲においてさえ、形成される皮膜又は成形体は、光照射による優れた親水化能力（超親水化能力：20℃における水の接触角が $10^\circ$ 以下）や優れた光触媒活性を有する。また、この様に光触媒含有量が少ない皮膜や成形体はバインダー成分（B）としてのシリコンの物性を高度に発現する

ため、強度や柔軟性（耐屈曲性、耐衝撃性）等に優れたものとなる。

本発明の光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体は、光照射により疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を発現することが可能である。即ち、本発明の他の態様においては、上記光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体が提供される。

本発明の機能性複合体を得るのに用いられる基材としては、特に限定はされなく、例えば本発明で開示した用途に使用される基材は全て用いることができる。

本発明の機能性複合体を得るのに用いられる基材としては、例えば合成樹脂、天然樹脂等の有機基材や、金属、セラミックス、ガラス、石、セメント、コンクリート等の無機基材や、それらの組み合わせ等を挙げることができる。

本発明の機能性複合体においては、光触媒で分解する有機基材を用いた場合でも、耐久性は非常に優れたものとなる。すなわち、本発明の光触媒組成物は、耐久性の問題から従来用いることができなかった有機基材に対しても、耐久性の優れた機能性複合体を提供することができる。

本発明において上記光触媒組成物から機能性複合体や成形

体を得る方法としては、例えば上記光触媒組成物をコーティング剤の形態で用いる場合は、コーティング剤を基材に塗布し、乾燥した後、所望により20℃～500℃、好ましくは40℃～250℃で熱処理等を行うことにより本発明の機能性複合体を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャストリング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

この際、本発明の機能性複合体において、光触媒組成物から形成される皮膜の膜厚は、一般に0.1～200μm、好ましくは0.1～50μm、さらに好ましくは0.5～10μmである。

本発明の機能性複合体の製造方法は、基材上に本発明の光触媒組成物から皮膜を形成する場合に限定されない。基材と本発明の光触媒組成物を同時に成形、たとえば、一体成形、してもよい。また、本発明の光触媒組成物を成形後、基材の成形を行ってもよい。また、本発明の光触媒組成物と基材を個別に成形後、接着、融着等により機能性複合体としてもよい。上記方法で、基材と接しない状態で成形する場合は、基材としては任意のものをを用いることができる。この場合の基材は固体に限定されず、本発明の効果を損なわない範囲で、液体、気体でも良い。

本発明の成形体または機能性複合体は、所望により、樹脂成形に用いる方法によって、フィルム、シート、ブロック、ペレット、さらに複雑な形状の成形体とすることができる。成形にあたり、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂を併用する事も可能である。

上記成形や上記併用のための混合を、本発明の成形体または機能性複合体や他の樹脂を粉体あるいは予めペレットとして行うことができる。一部に液状成分を含んでも良い。また、混合後の樹脂を下記方法でペレットに成形し、さらに成形に供する方法も可能である。ペレットは本発明の成形体または機能性複合体を他の樹脂中に高濃度に含有させた所謂マスターバッチとすることもできる。

本発明のための成形方法は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法等が可能である。また、カレンダー成形法も、たとえば、熱可塑性樹脂を併用する等、樹脂の選定により使用可能である。また、天然繊維を含む有機繊維、ガラス等の無機繊維（及びこれらの織物を含む）などを補強材に用いて本発明の成形体または機能性複合体、及びこれらと他の樹脂混合物を含浸し、積層成形する事も可能である。

本発明の成形体または機能性複合体は繊維状とすることもできる。繊維状に加工するためには、本発明の効果を阻害しない範囲で通常の紡糸方法が使用できる。当該紡糸方法としては熔融紡糸、溶液紡糸が用いられる。紡糸に当って、前

述の他の樹脂とともに用いて繊維状に加工する事もできる。  
例えば、通常の樹脂（熱可塑性樹脂が成形上は好ましい）、  
例えばポリエステル、ナイロン等に本発明の成形体または機能性複合体をブレンドしたり、あるいは本発明の成形体または機能性複合体とこれら樹脂を複合紡糸（鞘芯、サイドバイサイド型等）してもよい。

繊維は、長繊維でも短繊維でもよく、長さ方向に均一なものや太細のあるものでもよく、断面形状においても丸型、三角、L型、T型、Y型、W型、八葉型、偏平、ドッグボーン型等の多角形型、多葉型、中空型や不定形なものでもよい。

繊維状とした本発明の成形体または機能性複合体は織物や不織布（短繊維又は長繊維）の形にして用いる事もできる。

又、使用できる繊維の形態は、糸条、糸条の集合体であるチーズ状、織物、編物、不織布等が挙げられ、他の樹脂の繊維と混用されていても良い。糸条の形態としては、原糸、仮撚糸（延伸仮撚糸を含む）、先撚仮撚糸、空気噴射加工糸、リング紡績糸、オープンエンド紡績糸等の紡績糸、マルチフィラメント原糸（極細糸を含む）、混織糸等が挙げられる。  
又、混用する繊維としては、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリル系繊維、ポリビニル系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系等の弾性繊維（酸化マグネシウム、酸化亜鉛に代表される金属酸化物、金属水酸化物等の塩素水劣化防止剤を添加したものを含む）等の合成繊維



や、綿、麻、ウール、絹等の天然繊維やキュプラ、レーヨン、ポリノジック等のセルロース系繊維やアセテート系繊維がある。

上記繊維状に加工した本願発明の成形体または機能性複合体は抗菌、防汚、防臭、有毒ガス分解を目的として衣料用、ガス、液体のフィルター用に用いることができる。

本発明の光触媒組成物から形成される上記の機能性複合体や成形体は、それに含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を示す。

本発明において、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光の光源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、有機物分解等の光触媒活性を有するものは、抗菌、防汚、防臭、NO<sub>x</sub>分解等の様々な機能を発現し、大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が60°以下（好ましくは10°以下）となった親水性のもの（親水性膜、及び該親水性膜で被覆された基材等）は、鏡やガラス

の曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能である。

本発明の成形体又は機能性複合体の防汚技術分野への応用例としては、例えば建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、住宅等建築設備、特に便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇等、また、乗物の外装および塗装、用途によってはその内装にも使用でき、車両用照明灯のカバー、窓ガラス、計器、表示盤等透明性が要求される部材での使用に効果があり、また、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装、表示機器、そのカバー、交通標識、各種表示装置、広告塔等の表示物、道路用、鉄道用等の遮音壁、橋梁、ガードレールの外装および塗装、トンネル内装および塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等外部で使用する電子、電気機器の外装部、特に透明部材、ビニールハウス、温室等の外装、特に透明部材、また、室内にあっても汚染のおそれのある環境、たとえば医療用や体育用の施設、装置等の用途を挙げることができる。

本発明の成形体又は機能性複合体の防曇技術分野への応用例としては、例えば鏡（車両用後方確認ミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡等）、レンズ（眼鏡レンズ、光学レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レン

ズ、車両用後方確認カメラレンズ等）、プリズム、建物や環視塔の窓ガラス、乗物の窓ガラス（自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等）、乗物の風防ガラス（自動車、オートバイ、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等）、防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、保温食品の陳列ケースのガラス、計測機器のカバー、車両用後方確認カメラレンズのカバー、レーザー歯科治療器等の集束レンズ、車間距離センサー等のレーザー光検知用センサーのカバー、赤外線センサーのカバー、カメラ用フィルター等の用途を挙げることができる。

本発明の成形体又は機能性複合体の帯電防止技術分野への応用例としては、例えばブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装および塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装および塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装および塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装等の用途を挙げることができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が70°以上（好ましくは90°以上）となった疎水性のもの（疎水性の成形体や疎水性膜、及び該疎水性膜で被覆された基材等）は、防滴性や水切れ性の付与、水系汚れの付着防止や流水洗浄性を利用した防汚技術、さらには着冰雪防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、風防ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、屋根材、アンテナ、送電線、冰雪滑走具等の用途に使用することができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって光電変換機能を有するものは、太陽エネルギーの電力変換等の機能を発現することが可能であり、（湿式）太陽電池等に用いる光半導体電極等の用途に使用することができる。

また、本発明によって提供される、光照射によって水との濡れ性が変化（疎水性から親水性への変化、あるいは親水性から疎水性への変化）する部材は、オフセット印刷用原版等への応用に対し非常に有用である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

### [1] 粒径分布及び数平均粒子径

試料中の固形分の含有量が1-20wt%となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日本国日機装製マイクロトラックUPA-9230）を用いて測定した。

### [2] 重量平均分子量

ポリスチレン標品を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求めた。

GPCの条件は以下の通りである。

- ・装置：日本国東ソー製HLC-8020 LC-3A型クロマトグラフ
- ・カラム：TSK gel G1000H<sub>XL</sub>、TSK gel G2000H<sub>XL</sub>およびTSK gel G4000H<sub>XL</sub>（いずれも日本国東ソー製）を直列に接続して用いた。
- ・データ処理装置：日本国島津製作所製CR-4A型データ処理装置
- ・移動相：

テトラヒドロフラン（フェニル基含有シリコーンの分析に使

用)

クロロホルム (フェニル基を含有しないシリコーンの分析に使用)

・流速: 1.0 ml/min.

・サンプル調製法

移動相に使用する溶媒で希釈 (濃度は 0.5 ~ 2 重量% の範囲で適宜調節した) して分析に供した。

### [3] 赤外線吸収スペクトル

日本国日本分光製 FT/IR-5300 型赤外分光計を用いて測定した。

### [4] $^{29}\text{Si}$ 核磁気共鳴の測定

日本国日本電子製 JNM-LA400 を用いて測定した。

### [5] 塗膜硬度

JIS-K5400 に準じ、鉛筆硬度 (塗膜のすり傷) として求めた。

### [6] 紫外線照射後の塗膜硬度

塗膜表面に、日本国東芝ライテック製 FL20SBLB 型ブラックライトの光を 7 日間照射後、上記の方法 [5] にて測定した。

なおこのとき、日本国トプコン製 UVR-2 型紫外線強度計 { 受光部として、日本国トプコン製 UD-36 型受光部 (波長 310 ~ 400 nm の光に対応) を使用 } を用いて測定した紫外線強度が  $1\text{ mW/cm}^2$  となるよう調製した。

### 〔 7 〕 塗膜表面に対する水の接触角

塗膜の表面に脱イオン水の滴を乗せ、20℃で1分間放置した後、日本国協和界面科学製CA-X150型接触角計を用いて測定した。

塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面は親水性が高い。

### 〔 8 〕 紫外線照射前後の、塗膜表面の親水性（疎水性）の変化

塗膜の表面に、上記〔 6 〕の方法で紫外線を7日間照射した後、上記〔 7 〕の方法にて水の接触角を測定した。

### 〔 9 〕 塗膜の光触媒活性

塗膜表面にメチレンブルーの5重量％エタノール溶液を塗布した後、上記〔 6 〕の方法にて紫外線を5日間照射した。その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度（塗膜表面の退色の程度に基づき、目視で評価）に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

◎：メチレンブルーが完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

### 〔 10 〕 塗膜の耐候性（光沢保持率）

日本国スガ試験器製DPWL-5R型デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して曝露試験（照射：60℃4時間、暗黒・湿潤：40℃4時間）を行った。曝露1

000時間後の $60^{\circ}-60^{\circ}$ 鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出した。

#### [11] 光触媒の傾斜構造の評価

試料をエポキシ樹脂 (Q u e t o l 8 1 2、日本国日本 E M 社製) に包埋後、独国 Reichert 社製 U L T R A C U T - N 型ミクロトームにより  $50\sim 60\text{ nm}$  の厚さの超薄切片を作成し、支持膜を張ったメッシュに積載した。続いて5分程度の  $\text{RuO}_4$  蒸気染色を施した後、カーボン蒸着を行い検鏡用試料とし、TEMにより塗膜断面の観察を実施した。

TEM観察の条件は以下の通りである。

- ・ 装置：日本国日立製 H F 2 0 0 0 型
- ・ 加速電圧：125 k V

また、光触媒酸化チタンの存在場所は、Ti元素のEDX分析により解析した。

また、アクリルウレタン皮膜を有するアルミ板上に形成させた塗膜の観察は、試料を日本国 D I S C O エンジニアリングサービス製 D A D 3 2 1 型ダイシングソーで粗切断した後、F I B (Focused Ion Beam) 加工を行い、TEMによる塗膜断面の観察を実施した。

F I B 加工条件は以下の通りである。

使用機器：日本国日立製 F B 2 0 0 0 型

加工条件：加速電圧 (30 k V)



イオン源：Ga

また、TEM観察の条件は以下の通りである。

- ・装置：日本国日立製HF2000型
- ・加速電圧：200kV

#### [12] 耐衝撃性

JIS-K5400に準じ、デュポン式(500g×50cm)で評価した。

#### 参考例1

フェニル基含有シリコーン(BP1-1)の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン78gにフェニルトリクロロシラン26.0gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水3.2gとジオキサン12.9gからなる混合液を、反応液を10～15℃に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに10～15℃で約30分攪拌し、続いて反応液を60℃に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を25～30℃に降温させ、392gのトルエンを約30分かけて滴下した後、再度反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。

得られた反応液を10～15℃に降温させ、メタノール19.2gを約30分かけて添加した。その後さらに25～30℃にて約2時間攪拌を続行し、続いて反応液を60℃に昇温させ2時間攪拌した。得られた反応液から60℃で減圧下

に溶媒を溜去することにより重量平均分子量 3600 のラダー骨格を有するフェニル基含有シリコーン (BP1-1) を得た。(得られたフェニル基含有シリコーン (BP1-1) には、IR スペクトルにおけるラダー骨格の伸縮振動に由来する吸収 ( $1130\text{ cm}^{-1}$  及び  $1037\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。)

また、 $^{29}\text{Si}$  核磁気共鳴の測定結果より求めた上記フェニル基含有シリコーン (BP1-1) の式は、 $(\text{Ph})_1(\text{OCH}_3)_{0.58}\text{SiO}_{1.21}$  であった。(ここで Ph はフェニル基を表す。)

## 参考例 2

アルキル基含有シリコーン (BA-1) の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたメタノール 300 g にメチルトリメトキシシラン 136 g (1 モル)、及びジメチルジメトキシシラン 120 g (1 モル) を添加した後、室温にて約 10 分間攪拌した。これに氷冷下で、0.05 N の塩酸水溶液 12.6 g (0.7 モル) とメタノール 63 g からなる混合液を、約 40 分かけて滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、さらに  $10^\circ\text{C}$  以下で約 20 分、室温で 6 時間それぞれ攪拌した。

その後、得られた反応液から  $60^\circ\text{C}$  で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量 3600 のアルキル基含有シ

リコーン (B A - 1) を得た。得られたアルキル基含有シリコーン (B A - 1) の構造を $^{29}\text{Si}$ 核磁気共鳴によって測定したところ、T構造とD構造を示すシグナルが確認され、その比率はT構造 : D構造 = 1 : 1であった。

また、 $^{29}\text{Si}$ 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記アルキル基含有シリコーン (B A - 1) の式は、 $(\text{CH}_3)_{1.5}(\text{OCH}_3)_{0.27}\text{SiO}_{1.12}$ であった。

### 参考例 3

アルキル基含有シリコーン (B A - 2) の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン 470 g にメチルトリクロロシラン 25.8 g を添加した後、室温にて約 10 分間攪拌した。これに水 4.7 g とジオキサン 18.7 g からなる混合液を、反応液を 10 ~ 15℃ に保ちながら約 30 分かけて滴下した後、さらに 10 ~ 15℃ で約 30 分攪拌し、続いて反応液の温度を 60℃ に昇温させ 3 時間攪拌した。

得られた反応液を 10 ~ 15℃ に降温させメタノール 30.2 g を約 30 分かけて添加した。続いて 25 ~ 30℃ にて約 2 時間攪拌を続行し、その後さらに反応液の温度を 60℃ に昇温させ 3 時間攪拌した。得られた反応液から約 60℃ で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量 2800 のアルキル基含有シリコーン (B A - 2) を得た。

また、 $^{29}\text{Si}$ 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記アルキル基含有シリコーン（BA-2）の式は、 $(\text{CH}_3)_1(\text{OCH}_3)_{0.62}\text{SiO}_{1.19}$ であった。

#### 参考例 4

フェニル基含有シリコーン（BP1-2）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン 118.0 g にフェニルトリクロロシラン 26.0 g を添加した後、室温にて約 10 分間攪拌した。これに水 3.2 g とジオキサン 12.9 g からなる混合液を、反応液を 10～15℃に保ちながら約 30 分かけて滴下した後、さらに 10～15℃で約 30 分攪拌し、続いて反応液を 60℃に昇温させ 3 時間攪拌した。得られた反応液を 25～30℃に降温させ、353 g のトルエンを約 30 分かけて滴下した後、再度反応液を 60℃に昇温させ 2 時間攪拌した。

得られた反応液を 10～15℃に降温させジメチルクロロシラン 25.1 g を添加した後、さらに温度を 10～15℃に保ちながら水 1.1 g とジオキサン 4.3 g からなる混合液を約 30 分かけて添加した。続いて 25～30℃にて約 2 時間攪拌を続行し、その後さらに反応液の温度を 60℃に昇温させ 3 時間攪拌した。得られた反応液から約 60℃で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量 1200 の Si-H 基を有するフェニル基含有シリコーン（BP1-

2) を得た。(IR スペクトルにおける Si-H 基に由来する吸収 ( $2140\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。)

また、 $^{29}\text{Si}$  核磁気共鳴の測定結果より求めた上記フェニル基含有シリコーン (BP 1-2) の式は、 $(\text{Ph})_{0.28}(\text{CH}_3)_{0.57}\text{H}_{0.29}\text{SiO}_{1.44}$  であった。(ここで Ph はフェニル基を表す。)

#### 参考例 5

バインダー成分 (B-1) の調製。

参考例 1 で合成したフェニル基含有シリコーン (BP 1-1) 6 g と参考例 2 で合成したアルキル基含有シリコーン (BA-1) 3 g を混合したものに、トルエン 14.7 g、イソプロパノール 29.8 g、ブチルセロソルフ 15.1 g を添加し、室温で攪拌する事によりバインダー成分 (B-1) の溶液を得た。

また、各々の組成物の式より、上記バインダー成分 (B-1) の式は、 $(\text{Ph})_{0.67}(\text{CH}_3)_{0.5}(\text{OCH}_3)_{0.47}\text{SiO}_{1.18}$  と計算できる。(ここで Ph はフェニル基を表す。)

#### 参考例 6

バインダー成分 (B-2) の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれ

たジオキサン 235 g にメチルトリクロロシラン 25.6 g、フェニルトリクロロシラン 15.5 g を添加した後、室温にて約 10 分間攪拌した。これに水 6.6 g とジオキサン 26.4 g からなる混合液を、反応液を 10 ~ 15 °C に保ちながら約 30 分かけて滴下した後、さらに 10 ~ 15 °C で約 30 分攪拌し、続いて反応液を 60 °C に昇温させ 3 時間攪拌した。得られた反応液を 25 ~ 30 °C に降温させ、235 g のトルエンを約 30 分かけて滴下した後、再度反応液を 60 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。

得られた反応液を 10 ~ 15 °C に降温させメタノール 42.8 g を約 30 分かけて添加した。その後さらに 25 ~ 30 °C にて約 2 時間攪拌を続行し、続いて反応液を 60 °C に昇温させ 2 時間攪拌した。得られた反応液から 60 °C で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量が 3100 のバインダー成分 (B-2) を得た。また、 $^{29}\text{Si}$  核磁気共鳴の測定結果より求めた上記バインダー成分 (B-2) の式は、 $(\text{Ph})_{0.26}(\text{CH}_3)_{0.74}(\text{OCH}_3)_{0.77}\text{SiO}_{1.12}$  であった。(ここで Ph はフェニル基を表す。)

#### 参考例 7

バインダー成分 (B-3) の調製。

参考例 3 で合成したアルキル基含有シリコーン (BA-2) 6 g と参考例 2 で合成したアルキル基含有シリコーン

(B A - 1) 3 g を混合したものに、トルエン 14.7 g、イソプロパノール 29.8 g、ブチルセロソルブ 15.1 g を添加し、室温で攪拌する事によりフェニル基含有シリコーンを含わないバインダー成分 (B - 3) の溶液を得た。

また、各々の組成物の式より、上記バインダー成分 (B - 3) の式は、 $(\text{C H}_3)_{1.17} (\text{O C H}_3)_{0.5} \text{S i O}_{1.17}$  と計算できる。

#### 実施例 1

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれた T K S - 2 5 1 {酸化チタンオルガノゾルの商品名 (日本国テイカ製)、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 $\text{T i O}_2$  濃度 20 重量%、平均結晶子径 6 nm (カタログ値)} 40 g にビス (トリメチルシロキシ) メチルシランの 20 重量%トルエン溶液 40 g を 50℃ にて約 5 分かけて添加し、さらに 50℃ で 12 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性光触媒オルガノゾル (A - 1) を得た。この時、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシランの反応に伴い生成した水素ガス量は 23℃ において 718 ml であった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルを K B r 板上にコーティングし I R スペクトルを測定したところ、 $\text{T i - O H}$  基の吸収 ( $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ ) の消失が観測された。

また、図1、図2にそれぞれ変性処理前のTKS-251及び得られた変性光触媒オルガノゾル(A-1)の粒径分布を示す。得られた変性光触媒オルガノゾル(A-1)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は25nm)であり、さらに変性処理前のTKS-251の単一分散(数平均粒子径は12nm)の粒径分布が完全に消失していることが分かる。

続いて、参考例5で調製したバインダー成分(B-1)の溶液68gに上記変性光触媒オルガノゾル(A-1)20gを室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒(ジラウリル酸ジブチル)0.5gを攪拌下に添加して光触媒組成物(C-1)を得た。

50mm×60mmに裁断した厚さ1mmのアルミ板(JIS, H, 4000(A1050P))にマイティラック白{アクリルウレタン樹脂塗料(2液混合型)の商品名(日本国日本ペイント製)}をスプレー塗布し、室温にて3日間乾燥した。得られたアクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に上記光触媒組成物(C-1)を膜厚が2 $\mu$ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150℃で30分加熱する事により、光触媒含有塗膜を有する試験板(D-1)を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板(D-1)をFIB(Focused Ion Beam)加工し、TEMによる塗膜断面の観察を行った結果を図3(a)の写真に示す。また、図3(a)



の写真のイラストレーションが図3 (b) である。変性光触媒粒子 (図3 (b) 中の参照番号1で示す) を含む光触媒含有塗膜 (図3 (b) 中の参照番号2で示す) と、基材である、顔料酸化チタン (図3 (b) 中の参照番号4で示す) を含むアクリルウレタン皮膜 (図3 (b) 中の参照番号3で示す) との界面には変性光触媒粒子は存在せず、光触媒含有塗膜表面は全て変性光触媒粒子で覆われていることが観察された。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-1) の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は $105^{\circ}$ であった。また、耐衝撃性試験は合格した。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-1) の紫外線 (ブラックライト) 照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は $0^{\circ}$ であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好 (◎) であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験 (1000時間後) による光沢保持率は98%であり、非常に良好な耐候性を示した。

## 実施例 2

実施例1で得られた光触媒組成物 (C-1) をエポキシ樹脂 (日本国、日本EM社製 Q u e t o l 8 1 2) 上にスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて $50^{\circ}\text{C}$ にて3日間加熱することにより平滑な光触媒含有塗膜を有するエポキシ樹

脂（D-2）を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有するエポキシ樹脂（D-2）をエポキシ樹脂（Q u e t o l 8 1 2）に包埋後、ミクロームにより50～60nmの厚さの超薄切片を作成し、RuO<sub>4</sub>でフェニル基含有シリコーン（B P 1 - 1）を染色した後、TEMによる塗膜断面の観察を行った結果を図4（a）の写真に示す。また、図4（a）の写真のイラストレーションが図4（b）である。

変性光触媒粒子（図4（b）中の参照番号1で示す）を含む光触媒含有塗膜（図4（b）中の参照番号2で示す）と基材であるエポキシ樹脂（図4（b）中の参照番号5で示す）との界面には変性光触媒粒子はほとんど存在せず、光触媒含有塗膜表面は全て変性光触媒粒子で覆われていることが観察された。

図4（b）中の参照番号5（b）で示す部分が変性光触媒粒子相1と変性光触媒粒子を含まないバインダー相7との境界部分で、その部分を拡大した写真が図5（a）である。また、図5（a）の写真のイラストレーションが図5（b）である。

図5（a）には、変性光触媒粒子（図5（b）中の参照番号1で示す）を含むバインダー相と変性光触媒粒子を含まないバインダー相（図5（b）中の参照番号7で示す）が存在することが観察できる。また、変性光触媒粒子を含まないバインダー相（図5（b）中の参照番号7で示す）では、Ru

O<sub>4</sub>で染色されたフェニル基含有シリコーンと染色されていないアルキル基含有シリコーンがミクロ相分離構造を有して存在していることが観察できる。

#### 比較例 1

変性光触媒オルガノゾル（A-1）20gの代わりに変性処理をしていないTKS-251の10gを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い光触媒組成物（C-2）を得た。

得られた光触媒組成物（C-2）を用い、実施例1と同様の操作を行って光触媒含有塗膜（酸化チタン含量は実施例1と同量）を有する試験板（D-3）を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-3）の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は97°であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-2）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は3Hであり、水の接触角は94°であった。さらに光触媒活性評価は悪い結果（×）であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる200時間の曝露試験で、光沢保持率は10%以下となり、チョーキング現象が観察された。

#### 比較例 2

比較例1で得た光触媒組成物（C-2）をエポキシ樹脂

(Q u e t o 1 8 1 2) 上にスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑な光触媒含有塗膜を有するエポキシ樹脂(D-4)を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有するエポキシ樹脂(D-4)をエポキシ樹脂(Q u e t o 1 8 1 2)に包埋後、ミクロトームにより50~60nmの厚さの超薄切片を作成し、R u O<sub>4</sub>でフェニル基含有シリコーン(B P 1 - 1)を染色した後、T E Mによる塗膜断面の観察を行った結果を図6(a)の写真に示す。また、図6(a)の写真のイラストレーションが図6(b)である。

変性光触媒粒子(図6(b)中の参照番号1で示す)を含む光触媒含有塗膜(図6(b)中の参照番号2で示す)と、基材であるエポキシ樹脂(図6(b)中の参照番号5で示す)との界面には変性光触媒粒子が多く存在し、光触媒含有塗膜の露出表面は全て変性光触媒粒子の存在しないアルキル基含有シリコーン(図6(b)中の参照番号8で示す)で覆われており、光触媒活性の発現が期待できないことが観察された。

### 比較例 3

参考例5で調製したバインダー成分(B-1)の代わりに参考例7で調製したフェニル基含有シリコーンを含有しないバインダー成分(B-3)の溶液68gを用いた以外は、実

施例 1 と同様の操作を行い光触媒組成物 (C-3) を得た。

得られた光触媒組成物 (C-3) を用い、実施例 1 と同様の操作を行って光触媒含有塗膜 (酸化チタン含量は実施例 1 と同量) を有する試験板 (D-5) を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-5) の鉛筆硬度は B であり、水との接触角は  $105^{\circ}$  であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-5) の紫外線 (ブラックライト) 照射後の鉛筆硬度は H であり、水の接触角は  $100^{\circ}$  であった。さらに光触媒活性評価は悪い結果 (×) であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる 200 時間の曝露試験で、塗膜のはがれを生じた。

### 実施例 3

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれた T K S - 2 5 1 {酸化チタンオルガノゾルの商品名 (日本国テイカ製)、分散媒: トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 $TiO_2$  濃度 20 重量%、平均結晶子径 6 nm (カタログ値)} 40 g に 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 8 g を  $40^{\circ}C$  にて約 5 分かけて添加し、さらに  $40^{\circ}C$  で 48 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性光触媒オルガノゾル (A-2) を得た。この時、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの反応に伴い生成した水

素ガス量は  $23^{\circ}\text{C}$  において  $2570\text{ ml}$  であった。また、得られた変性光触媒オルガノゾル (A-2) を KBr 板上にコーティングし IR スペクトルを測定したところ、 $\text{Ti-OH}$  基の吸収 ( $3630 \sim 3640\text{ cm}^{-1}$ ) の消失が観測された。

また、得られた変性光触媒オルガノゾル (A-2) の粒径分布は単一分散 (数平均粒子径は  $22\text{ nm}$ ) であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散 (数平均粒子径は  $12\text{ nm}$ ) の粒径分布が完全に消失していた。

続いて、参考例 1 で調製したフェニル基含有シリコーン (BP 1-1) の  $20\text{ 質量}\%$  トルエン溶液  $80\text{ g}$  に上記変性光触媒オルガノゾル (A-2)  $12\text{ g}$  を室温にて攪拌下において添加した後、イソプロパノール  $20\text{ g}$  とブチルセロソルブ  $22\text{ g}$  を攪拌下に添加し、さらに硬化触媒 (ジラウリル酸ジブチル錫)  $0.5\text{ g}$  を攪拌下に添加することにより光触媒組成物 (C-4) を得た。

得られた光触媒組成物 (C-4) をガラス板上に膜厚が  $2\text{ }\mu\text{m}$  となるようにスプレー塗布した後、室温で  $1$  時間乾燥し、 $150^{\circ}\text{C}$  で  $30$  分加熱する事により、透明で平滑な光触媒含有塗膜を有するガラス (D-6) 板を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有するガラス板 (D-6) の鉛筆硬度は H であり、水との接触角は  $93^{\circ}$  であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有するガラス板 (D-6) の

紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は $0^{\circ}$ であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好（◎）であった。

#### 実施例 4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいったTKS-251（酸化チタンオルガノゾルの商品名（日本国テイカ製）、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 $\text{TiO}_2$ 濃度20重量%、平均結晶子径6nm（カタログ値））40gにKF9901（メチルヒドロジェンシロキサンージメチルシロキサンコポリマーの商品名、Si-H基含量7.14mmol/g、重量平均分子量3900、日本国信越化学工業製）8gを40℃にて約5分かけて添加し、さらに40℃で48時間攪拌を続けることにより、変性光触媒オルガノゾル（A-3）を得た。この時、KF9901の反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において980mlであった。

また、得られた変性光触媒オルガノゾル（A-3）をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、 $\text{Ti-OH}$ 基の吸収（ $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ ）の消失が観測された。

また、得られた変性光触媒オルガノゾル（A-3）の粒径分布は単一分散（数平均粒子径は41nm）であり、さらに

変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散（数平均粒子径は12 nm）の粒径分布が完全に消失していた。

続いて、参考例4で合成したフェニル基含有シリコーン（BP1-2）8.1 gに、架橋剤としてDMS-V00〔末端ビニルポリジメチルシロキサンの商品名（日本国チッソ社製）〕0.9 gを混合し、さらにトルエン14.7 g、イソプロパノール29.8 g、ブチルセロソルブ15.1 gを添加した溶液に、上記変性光触媒オルガノゾル（A-3）12 gを室温にて攪拌下において添加し、さらにジクロロジシクロペンタジエニル-白金（II）の0.25%ジオキサン溶液0.4 gを室温で攪拌下において添加し光触媒組成物（C-5）を得た。

得られた光触媒組成物（C-5）を鋼板上に膜厚が2  $\mu$ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、140℃で30分加熱する事により、透明で平滑な塗膜を有する鋼板（D-7）を得た。

得られた塗膜を有する鋼板（D-7）の鉛筆硬度は2Hであり、水との接触角は94°であった。また、耐衝撃性試験は合格した。

得られた塗膜を有する鋼板に紫外線（ブラックライト）を照射した後の水の接触角は6°となった。また、光触媒活性評価の結果は非常に良好（◎）であった。



### 実施例 5

参考例 5 で調製したバインダー成分 (B-1) 溶液の代わりに参考例 6 で合成したバインダー成分 (B-2) 9 g をトルエン 14.7 g、イソプロパノール 29.8 g、ブチルセロソルブ 15.1 g からなる混合溶媒に溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い光触媒組成物 (C-6) を得た。

得られた光触媒組成物 (C-6) を用い、実施例 1 と同様の操作を行って光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-8) を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-8) の鉛筆硬度は 2 H であり、水との接触角は  $99^{\circ}$  であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-8) の紫外線 (ブラックライト) 照射後の鉛筆硬度は 4 H であり、水の接触角は  $6^{\circ}$  であった。さらに光触媒活性評価は良好 ( $\Delta$ ) であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験 (1000 時間後) による光沢保持率は 60 % であり、チョーキング等の現象は観察されなかった。

### 比較例 4

変性光触媒オルガノゾル (A-1) 20 g の代わりに変性処理をしていない TKS-251 の 10 g を用いた以外は、

実施例 5 と同様の操作を行い光触媒組成物 (C-7) を得た。

得られた光触媒組成物 (C-7) を用い、実施例 5 と同様の操作を行って光触媒含有塗膜 (酸化チタン含量は実施例 5 と同量) を有する試験板 (D-9) を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-9) の鉛筆硬度は 2 H であり、水との接触角は  $92^{\circ}$  であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板 (D-9) の紫外線 (ブラックライト) 照射後の鉛筆硬度は 3 H であり、水の接触角は  $82^{\circ}$  であった。さらに光触媒活性評価は悪い結果 (×) であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる 200 時間の曝露試験で、光沢保持率は 10 % 以下となり、チョーキング現象が観察された。

## 実施例 6

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれた T K S - 2 5 1 {酸化チタンオルガノゾルの商品名 (日本国テイカ製)、分散媒: トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 $\text{TiO}_2$  濃度 20 重量%、平均結晶子径 6 nm (カタログ値)} 40 g に 1, 1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘプタメチルトリシロキサンの 20 重量% トルエン溶液 20 g を  $50^{\circ}\text{C}$  にて約 5 分かけて添加し、さらに  $50^{\circ}\text{C}$  で 12 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な

変性光触媒オルガノゾル（A-4）を得た。この時、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において104mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、Ti-OH基の吸収（3630～3640 cm<sup>-1</sup>）の消失が観測された。

また、得られた変性光触媒オルガノゾル（A-4）の粒径分布は単一分散（数平均粒子径は18nm）であり、さらに変性処理前のTKS-251の単一分散（数平均粒子径は12nm）の粒径分布が完全に消失していた。

続いて、参考例5で調製したバインダー成分（B-1）の溶液68gに上記変性光触媒オルガノゾル（A-4）20gを室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒（ジラウリル酸ジブチル）0.5gを攪拌下に添加して光触媒組成物（C-8）を得た。

続いて、実施例1と同様の方法で得た、アクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に、上記光触媒組成物（C-8）を膜厚が2μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150℃で30分加熱する事により、光触媒含有塗膜を有する試験板（D-10）を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-10）の鉛筆硬

度はHであり、水との接触角は $99^{\circ}$ であった。また、耐衝撃性試験は合格した。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板(D-10)の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は $4^{\circ}$ であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験(1000時間後)による光沢保持率は88%であり、非常に良好な耐候性を示した。

#### 実施例7

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたTKS-251{酸化チタンオルガノゾルの商品名(日本国テイカ製)、分散媒:トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 $TiO_2$ 濃度20重量%、平均結晶子径6nm(カタログ値)}40gにトリス(トリメチルシロキシ)シランの10重量%トルエン溶液40gを $50^{\circ}C$ にて約5分かけて添加し、さらに $50^{\circ}C$ で12時間攪拌を続けることにより、分散性の良好な変性光触媒オルガノゾル(A-5)を得た。この時、トリス(トリメチルシロキシ)シランの反応に伴い生成した水素ガス量は $23^{\circ}C$ において230mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクト

ルを測定したところ、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基の吸収（ $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ ）の消失が観測された。

また、得られた変性光触媒オルガノゾル（A-5）の粒径分布は単一分散（数平均粒子径は $32 \text{ nm}$ ）であり、さらに変性処理前のTKS-251の単一分散（数平均粒子径は $12 \text{ nm}$ ）の粒径分布が完全に消失していた。

続いて、参考例5で調製したバインダー成分（B-1）の溶液 $68 \text{ g}$ に上記変性光触媒オルガノゾル（A-5） $20 \text{ g}$ を室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒（ジラウリル酸ジブチル） $0.5 \text{ g}$ を攪拌下に添加して光触媒組成物（C-9）を得た。

続いて、実施例1と同様の方法で得た、アクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に、上記光触媒組成物（C-9）を膜厚が $2 \mu\text{m}$ となるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、 $150^\circ\text{C}$ で30分加熱する事により、光触媒含有塗膜を有する試験板（D-11）を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-11）の鉛筆硬度はHBであり、水との接触角は $108^\circ$ であった。また、耐衝撃性試験は合格した。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-11）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は4Hであり、水の接触角は $0^\circ$ であった。さらに光触媒活性評価の結果も

非常に良好（◎）であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験（1000時間後）による光沢保持率は94%であり、非常に良好な耐候性を示した。

#### 比較例 5

光触媒としてTKS-203 {酸化チタンヒドロゾルの商品名（日本国テイカ製）、分散媒：水、TiO<sub>2</sub>濃度20重量%、平均結晶子径6nm（カタログ値）} 56gをイオン交換水44gで希釈したものと、X-41-7001 {シリコーンアクリルエマルジョンの商品名（日本国信越化学工業製）、シリコーンアクリル樹脂の固形分は42重量%、pH=7、固形分中のシリコーン樹脂含有量は50重量%} 100g及びCAT-AS {塩基性硬化触媒（日本国信越化学工業製）} 12gを混合し、ペイントシェーカーにて10分間攪拌して光触媒組成物（C-10）を得た。

続いて、実施例1と同様の方法で得た、アクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に、上記光触媒組成物（C-10）を膜厚が4μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、室温で1週間乾燥する事により、光触媒含有塗膜を有する試験板（D-12）を得た。

得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D-12）の鉛筆硬度は3Bであり、水との接触角は92°であった。

また、得られた光触媒含有塗膜を有する試験板（D－12）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は2Bであり、水の接触角は10°であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる200時間の曝露試験で、光沢保持率は10％以下となり、チョーキング現象が観察された。

### 産業上の利用可能性

本発明の光触媒組成物を用いて、有機基材の表面に変性光触媒を含む膜を形成させると、有機基材と光触媒含有皮膜との間の界面劣化や光触媒含有皮膜中のバインダー成分の劣化を生じることが無く、硬度等と柔軟性（耐衝撃性）のバランスに優れ、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能及び／又は光触媒活性を発現する耐久性に優れた機能性複合体を煩雑な工程を必要とせず  
に得ることができる。



## 請 求 の 範 囲

1. (A) 変性光触媒粒子と (B) バインダー成分を含む光触媒組成物であって、

該変性光触媒粒子 (A) は、光触媒粒子 (a) を、式 (1) で表されるトリオルガノシラン単位、式 (2) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、及び式 (3) で表されるジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の変性剤化合物 (b) を用いて変性処理することによって得られ、

該バインダー成分 (B) は、所望によりアルキル基を含有するフェニル基含有シリコーン (BP) を包含し、該フェニル基含有シリコーン (BP) は下記式 (4) で表される

ことを特徴とする光触媒組成物。



(式中、R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す)

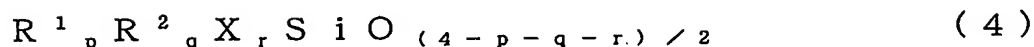


100

(式中、Rは式(1)で定義した通りである)



(式中、Rは式(1)で定義した通りである)



(式中、

各R<sup>1</sup>はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基を表し；

Xは各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

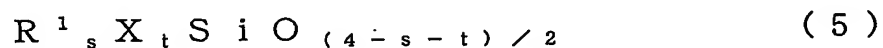
p, q及びrは、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、  
及び $0 < (p + q + r) < 4$ であり、そして $0.05 \leq p / (p + q) \leq 1$ である。)

2. 該式(1)～(3)のそれぞれにおいて、Rが各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素

101

数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒組成物。

3. 該フェニル基含有シリコーン (BP) が、下記式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光触媒組成物。



(式中、

$R^1$  はフェニル基を表し；

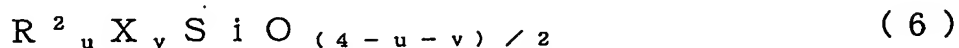
X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；  
そして

s 及び t は、 $0 < s < 4$ 、 $0 \leq t < 4$  であり、そして  $0 < (s + t) < 4$  である。)

4. 該バインダー成分 (B) が、下記式 (6) で表されるア

102

ルキル基含有シリコーン（BA）を更に包含することを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒組成物。



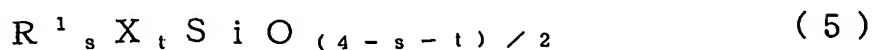
（式中、

R<sup>2</sup>は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2～30のアルケニル基を表し；

Xは各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；そして

u及びvは、0 < u < 4、0 ≤ v < 4であり、そして0 < (u + v) < 4である。）

5. 該バインダー成分（B）が、式（5）で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン（BP1）と式（6）で表されるアルキル基含有シリコーン（BA）を包含することを特徴とする請求項1、2又は4に記載の光触媒組成物。

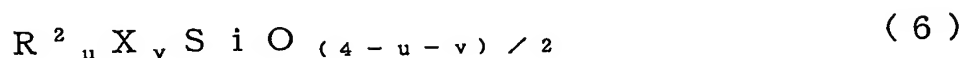


103

(式中、

各  $R^1$  はフェニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し、s 及び t は、 $0 < s < 4$ 、 $0 \leq t < 4$  であり、そして  $0 < (s + t) < 4$  である。)



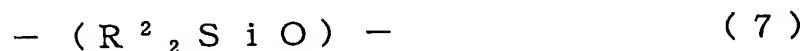
(式中、

$R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表し；

X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、又はハロゲン原子を表し；u 及び v は、 $0 < u < 4$ 、 $0 \leq v < 4$ 、であり、そして  $0 < (u + v) < 4$  である。)

6. 該アルキル基含有シリコーン (BA) が、式 (7) で表

されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) を有することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の光触媒組成物。



(式中、 $R^2$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基を表す。)



(式中、 $R^2$  は式 (7) で定義した通りである。)

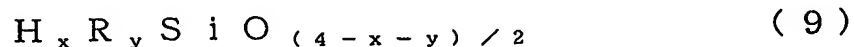
7. 該フェニル基含有シリコーン (BP1) の重量平均分子量が、標準ポリスチレンについて得られた検量線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値として、500 ～ 10,000 であることを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の光触媒組成物。

8. 該アルキル基含有シリコーン（BA）の重量平均分子量が、標準ポリスチレンについて得られた検量線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値として、500～10,000であることを特徴とする請求項4又は5に記載の光触媒組成物。

9. 該変性光触媒粒子（A）の数平均粒子径が400nm以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

10. 該光触媒粒子（a）が、酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

11. 該変性剤化合物（b）が、式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の光触媒組成物。



（式中、

Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状また

は分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表し；

x 及び y は、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$  であり、そして  $(x + y) \leq 4$  である。）

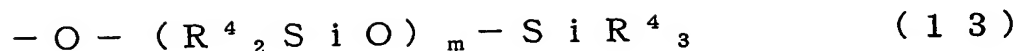
12. 該 Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) が、式 (10) で表されるモノ Si-H 基含有ケイ素化合物、式 (11) で表される両末端 Si-H 基含有ケイ素化合物、式 (12) で表される H シリコーンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の光触媒組成物。



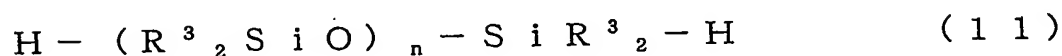
(式中、 $\text{R}^3$  は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式 (13) で表されるシロキシ基を表す。



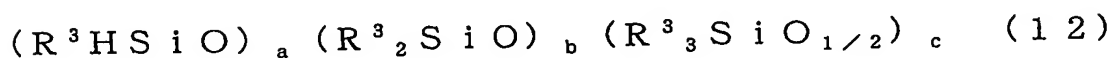
107



(式中、 $R^4$ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1～30のアルキル基、炭素数 5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1～30のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～30のアルケニル基、又はフェニル基を表し；また、 $m$ は整数であり、 $0 \leq m \leq 1000$ である。))



(式中、 $R^3$ は式(10)で定義した通りであり；  
 $n$ は整数であり、 $0 \leq n \leq 1000$ である。)



(式中、  
 $R^3$ は式(10)で定義した通りであり；  
 $a$ は1以上の整数であり、 $b$ は0以上の整数であり、 $(a+b) \leq 10000$ であり、そして $c$ は0又は2である。但し、  
 $(a+b)$ が2以上の整数であり且つ $c=0$ の場合、式(12)の該Hシリコーンは環状シリコーンであり、 $c=2$ の場合、式(12)の該Hシリコーンは鎖状シリコーンであ

る。)

13. 更に樹脂を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

14. 皮膜であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

15. 変性光触媒粒子(A)の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子(A)の濃度が、該皮膜の一方の面から他方の面に向かって高くなることを特徴とする請求項14に記載の光触媒組成物。

16. 成形体であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

17. 変性光触媒粒子(A)の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子(A)の濃度が、該成形体の内部から表面に向かって高くなることを特徴とする請求項16に記載の光触媒組成物。

18. 該フェニル基含有シリコーン(BP)と該アルキル基含有シリコーン(BA)についてミクロ相分離構造を有する

皮膜であることを特徴とする請求項 4 に記載の光触媒組成物。

19. 変性光触媒粒子 (A) の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子 (A) の濃度が、該皮膜の一方の面から他方の面に向かって高くなることを特徴とする請求項 18 に記載の光触媒組成物。

20. 該フェニル基含有シリコーン (BP) と該アルキル基含有シリコーン (BA) についてミクロ相分離構造を有する成形体である請求項 4 に記載の光触媒組成物。

21. 変性光触媒粒子 (A) の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子 (A) の濃度が、該成形体の内部から表面に向かって高くなることを特徴とする請求項 20 に記載の光触媒組成物。

22. 請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

23. 該皮膜が変性光触媒粒子 (A) の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子 (A) の濃度が、該皮膜の基材に接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする請求項 22 に記載の機能性複合体。

24. 皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体であって、該皮膜が請求項4に記載の光触媒組成物を含み、且つ、該フェニル基含有シリコーン（BP）と該アルキル基含有シリコーン（BA）についてミクロ相分離構造を有することを特徴とする機能性複合体。

25. 該皮膜が変性光触媒粒子（A）の分布について異方性を有し、変性光触媒粒子（A）の濃度が、該皮膜の基材に接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする請求項24に記載の機能性複合体。

1/5

Fig. 1

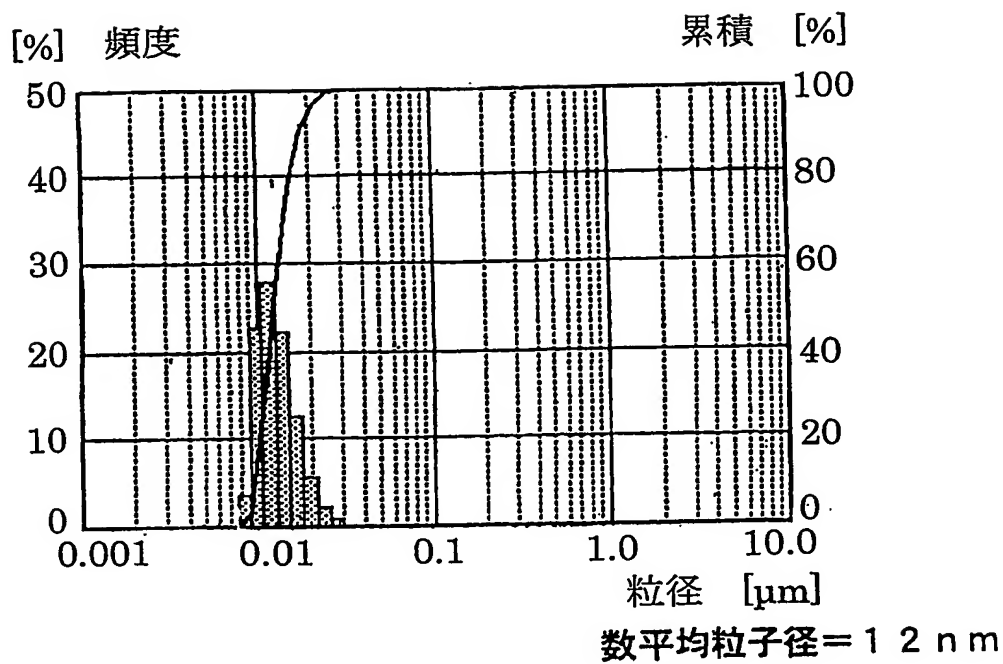
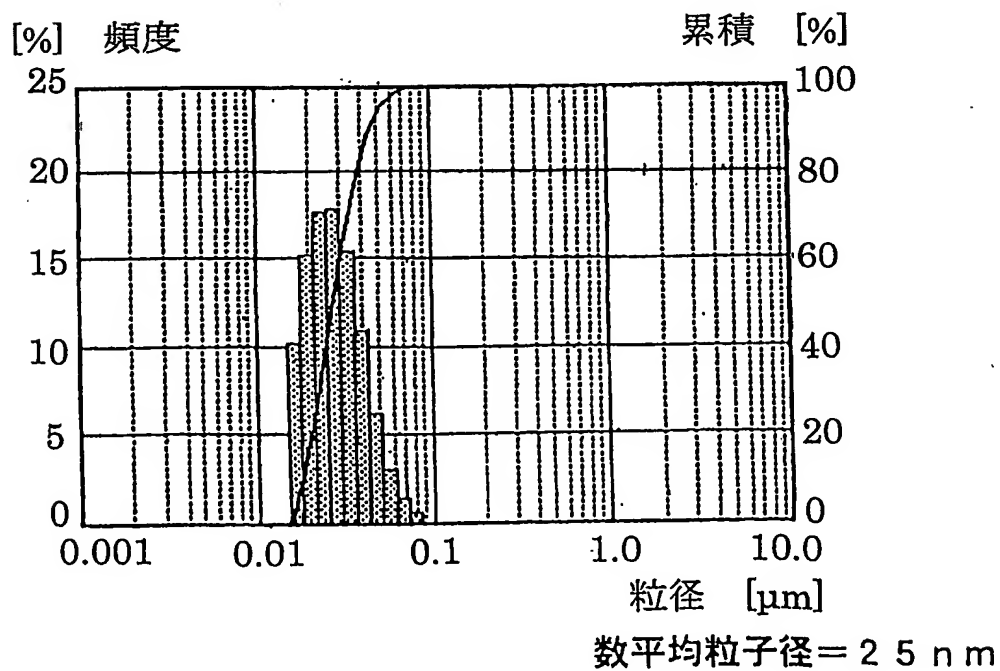


Fig. 2



2/5

Fig. 3(a)

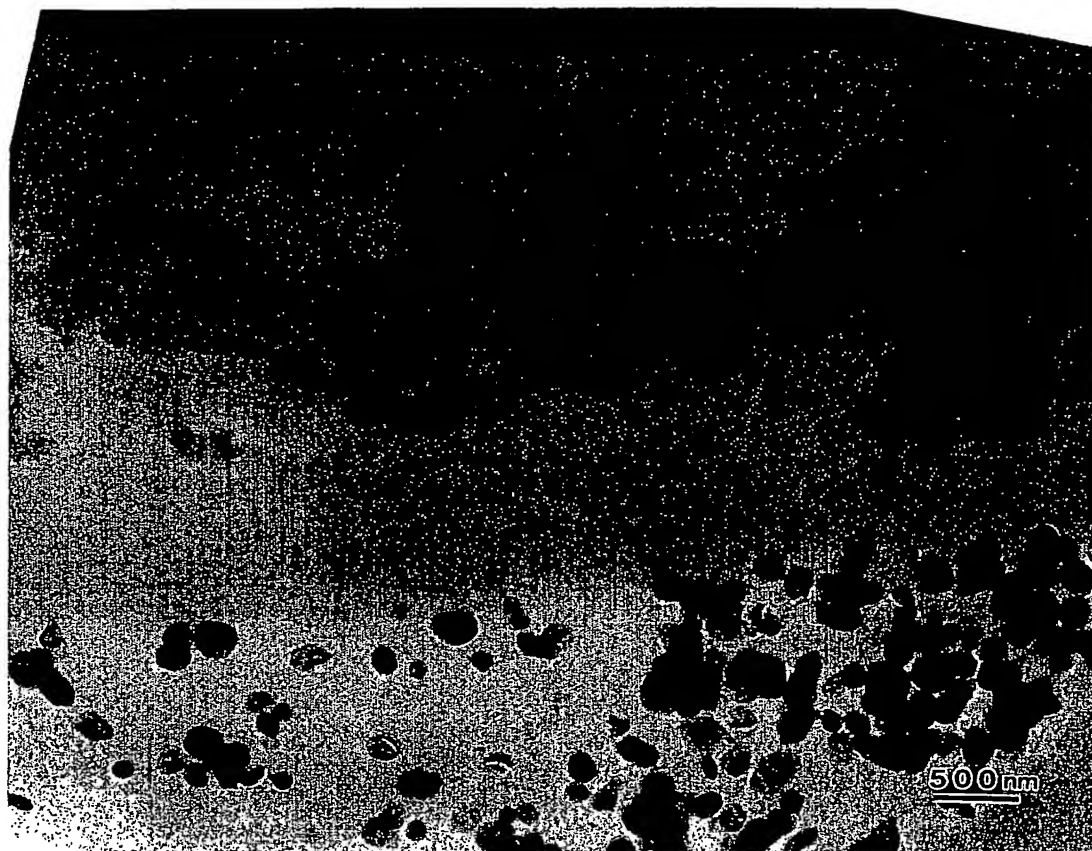
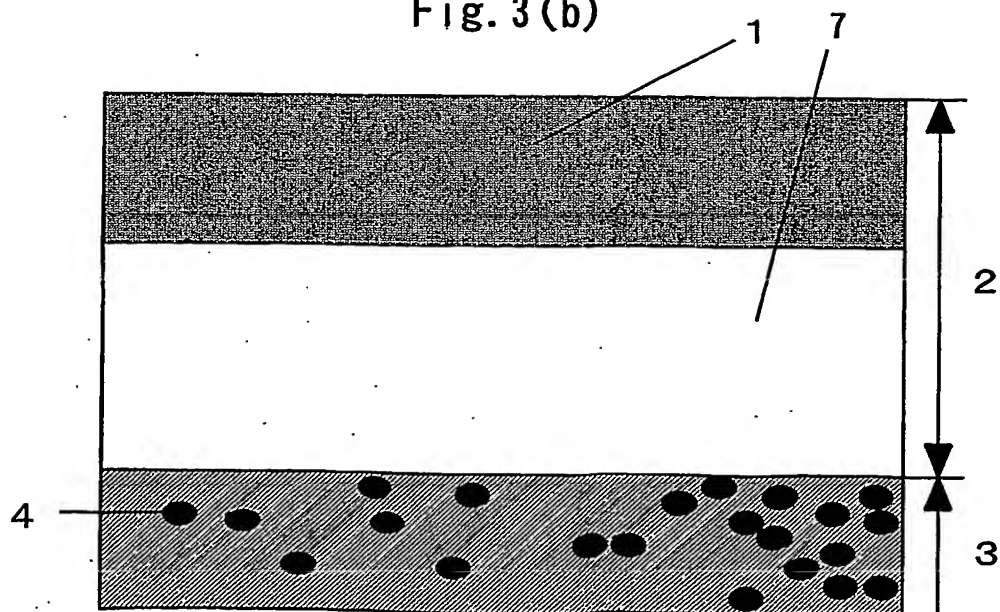


Fig. 3(b)



3/5

Fig. 4(a)

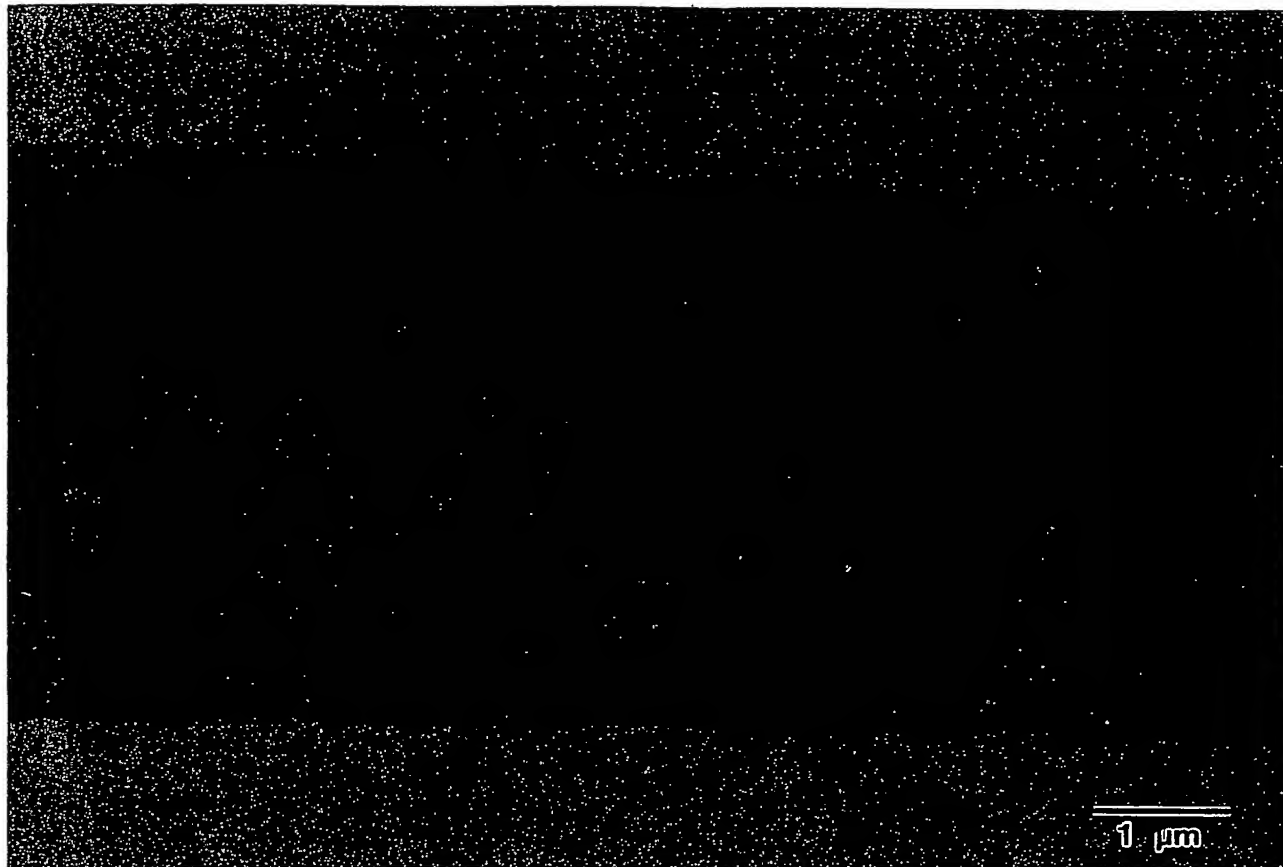
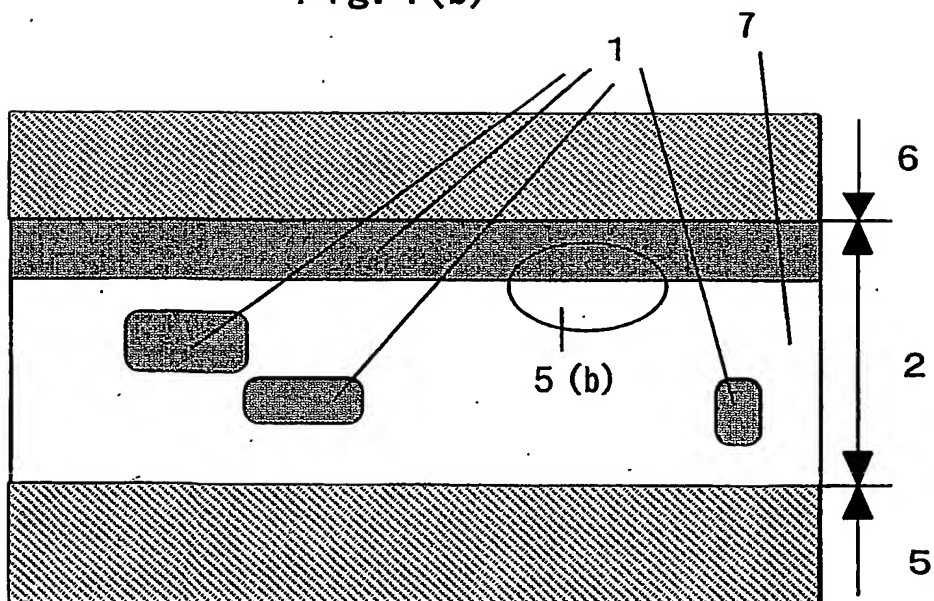


Fig. 4(b)



4/5

Fig. 5(a)

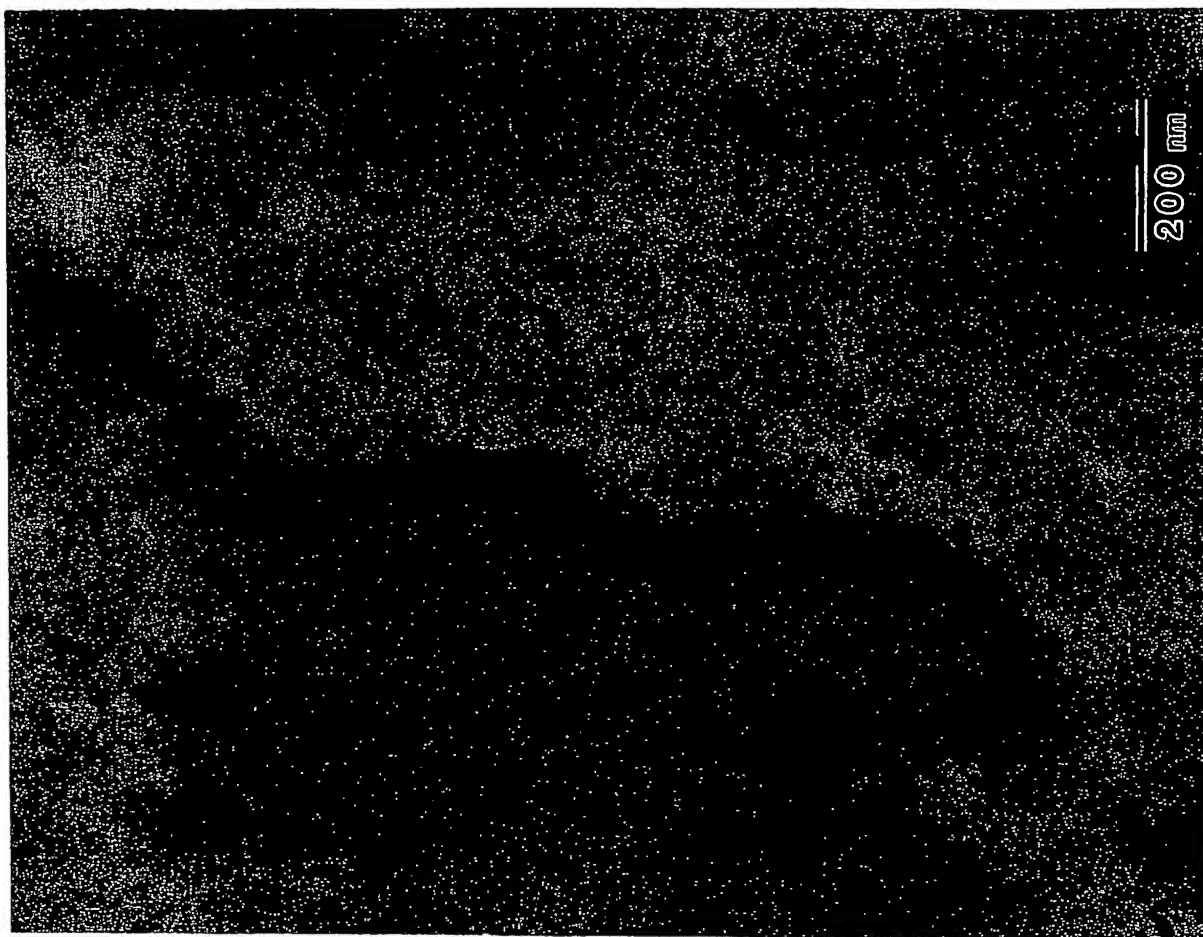
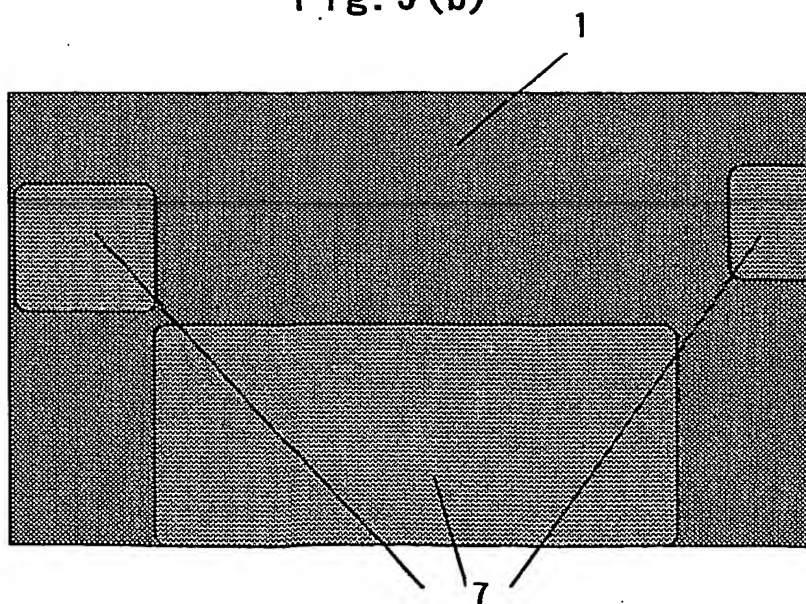


Fig. 5(b)





**5/5**

**Fig. 6 (a)**

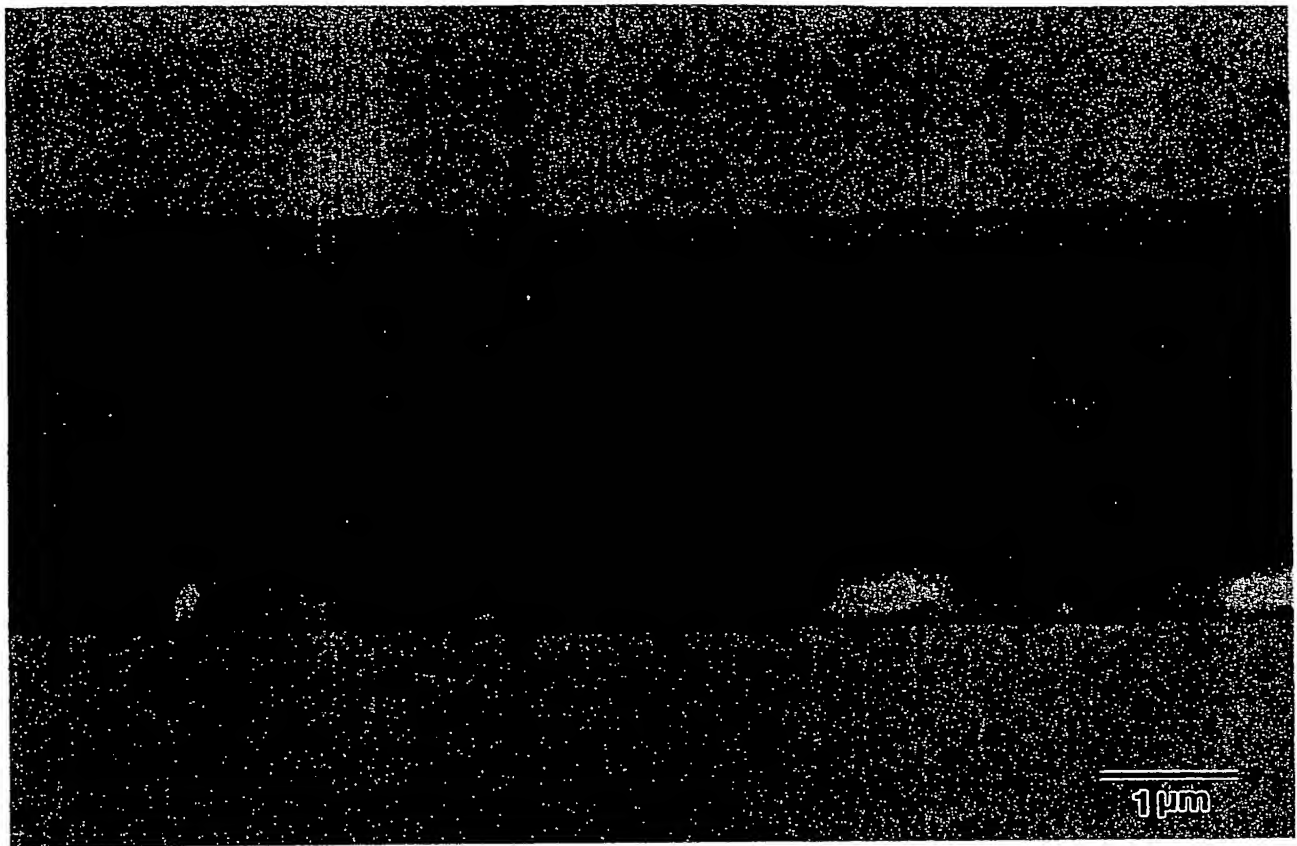
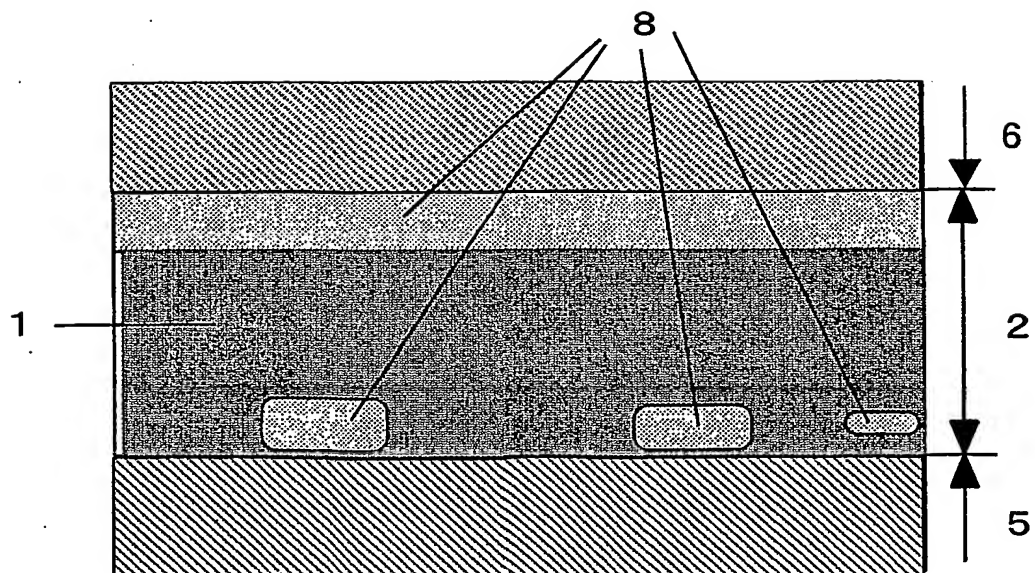


Fig. 6 (b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/05432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, B01J31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS (HIKARISHOKUBAI\*FENIRU) (in Japanese),  
WPI/L (photocatal? and phenyl and silicone)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-314052 A (Toto Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97),	1-3, 10-15, 22, 23
Y	Claims 4, 6; Par. Nos. [0009], [0014], [0015],	7, 9, 16, 17
A	[0022], [0023] (Family: none)	4-6, 8, 18-21, 24, 25
Y	EP 1136125 A1 (Asahi Kasei Kabushiki Kaisha), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims 1, 29; Par. No. [0137] & WO 00/30747 A1 Claims 1, 29; column 69, lines 2 to 6	7, 9, 16, 17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 August, 2002 (14.08.02)

Date of mailing of the international search report  
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> B01J35/02, B01J31/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> B01J21/00-38/74		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JOIS (光触媒*フェニル), WPI/L (photocatal? and phenyl and silicone)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-314052 A (東陶機器株式会社) 1997.12.09, (ファミリーなし) 請求項4, 請求項6, 【0009】, 【0014】, 【0015】, 【0022】, 【0023】	1-3, 10-15, 22, 23 7, 9, 16, 17 4-6, 8, 18-21, 24, 25
Y		
A		
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	14.08.02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀬良 聡機 (印) 4G 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1 1 3 6 1 2 5 A 1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2 0 0 1 . 0 9 . 2 6 , 請求項 1 , 請求項 2 9 , [0137] & WO 0 0 / 3 0 7 4 7 A 1 , 請求項 1 , 請求項 2 9 , 第 6 9 欄第 2 行ー第 6 行	7 , 9 , 1 6 , 1 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**